

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»

На правах рукописи



Гусева Елена Викторовна

**КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РОДИЯ И ПЛАТИНЫ С
ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ:
СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ**

1.4.1. Неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
доктора химических наук

Казань – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ЛИГАНДЫ В ХИМИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	15
1.1. Обзор основных характеристик каликс[4]резорцинов и краун-эфиров	15
1.1.1. Общий обзор основных характеристик каликс[4]резорцинов: строение, протолитические, агрегационные и лигандные возможности	17
1.1.2. Строение, свойства и лигандные возможности краун-эфиров	29
1.2. Строение и свойства 5,7-диокси-4,6-динитро-бензофуросана	37
1.3. Особенности строения и свойства акватрихлорида родия.....	42
1.4. Вопросы выделения, концентрирования и разделения платиновых металлов при аффинаже	45
1.5. Особенности строения и свойства аквагексахлороплатината водорода и.....	51
тетрахлорида платины	51
1.6. Особенности строения и свойства диакватетрацетата диродия(II).....	52
1.7. Возможности практических приложений для синтезированных соединений.....	53
1.8. Постановка задач исследования	58
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	61
2.1. Исходные вещества.....	61
2.2. Методы исследования.....	65
2.3. Методики синтеза.....	69
2.4. Методики изучения функциональных свойств синтезированных соединений	90
ГЛАВА 3. ОЦЕНКА РОЛИ РАСТВОРИТЕЛЯ, ЛИГАНДА И ПРИРОДЫ ИОНА МЕТАЛЛА В РЕАКЦИЯХ ХЛОРИДОВ И АКВАХЛОРИДОВ РОДИЯ(III) И ПЛАТИНЫ(IV) С 18-КРАУН-6, ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6 И ОКТА-2-ГИДРОКСИЭТИЛИРОВАННЫМ ПРОИЗВОДНЫМ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНА	94
3.1. Реакции 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 с соединениями родия(III).....	95
3.2. Реакции 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 с соединениями платины (IV).....	99
3.2.1. Реакции 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 с аквахлоридом платины(IV)	99
3.2.2. Реакции 18-краун-6 с хлоридом платины(IV)	109
3.2.3. Реакции дибензо-18-краун-6 с хлоридом платины(IV)	128
3.3. Реакции акватрихлорида родия(III) с	133
окта-2-гидроксиэтилированным производным каликс[4]резорцина	133
3.4. Анализ результатов исследований	142

ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ И ЛИГАНДОВ НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ В РЕАКЦИЯХ СОЕДИНЕНИЙ РОДИЯ(III) И ДИРОДИЯ(II) С РО- И N(III)-ПРОИЗВОДНЫМИ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНОВ.....	145
4.1. Реакции акватрихлорида родия (III) с РО- производным каликс[4]резорцина.....	145
4.2. Реакции диакватетрацетата диродия (II) с РО- производным каликс[4]резорцина.....	155
4.3. Реакции акватрихлорида родия (III) с N(III)-производным каликс[4]резорцина	159
4.4. Реакции диакватетрацетата диродия (II) с N(III)-производными каликс[4]резорцина	171
4.5. Анализ результатов исследования.....	186
ГЛАВА 5. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА СОСТАВА ПРОДУКТОВ В РЕАКЦИЯХ СОЕДИНЕНИЙ РОДИЯ(III) И ДИРОДИЯ(II) С ФОСФОРИЛ-И АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ.....	189
5.1. Реакции акватрихлорида родия(III) с	190
<i>транс</i> -4,4'-бис(диэтоксифосфорил)бифенил-18-краун-6	190
5.2. Реакции диакватетрацетата диродия(II) с	197
<i>транс</i> -4,4'-бис(диэтоксифосфорил)бифенил-18-краун-6	197
5.3. Реакции акватрихлорида родия (III) и диакватетрацетата диродия (II) с N-функционализированными дибензо-18-краун-6	203
5.4. Модельные реакции акватрихлорида родия (III) с азотсодержащим гетероциклом 5,7-диокси-4,6-динитро-бензофуроксаном	204
5.5. Анализ результатов исследования.....	216
ГЛАВА 6. РЕАКЦИИ СОЕДИНЕНИЙ РОДИЯ(III), ДИРОДИЯ(II), ПЛАТИНЫ(IV) С P(III)-ПРОИЗВОДНЫМИ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНОВ.....	220
6.1. Реакции акватрихлорида родия(III), диакватетрацетата диродия(II) и тетрахлорида платины(IV) с P(III)-производными каликс[4]резорцинов	221
6.2. Продукты реакций акватрихлорида родия(III), диакватетрацетата диродия(II) и тетрахлорида платины(IV) с арилдифенилфосфиновым производным каликс[4]резорцина в этаноле и ацетоне	225
6.3. Сравнительная характеристика комплексов родия(III) с арилдифенилфосфиновым производным каликс[4]резорцина в ацетоне и этаноле	229
6.4. Продукты реакций акватрихлорида родия(III), диакватетрацетата диродия(II) и тетрахлорида платины(IV) с супрамолекулярными квазифосфониевыми солями в ацетоне	233
6.5. Структурно-химический аспект образования родиевых и платиновых комплексов с арилдифенилфосфиновым производным каликс[4]резорцина и с супрамолекулярными квазифосфониевыми солями	236
6.6. Анализ результатов исследований	243

ГЛАВА 7. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СИНТЕЗИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ	246
7.1. Структурные особенности супрамолекулярных комплексов как определяющий фактор каталитической активности.....	246
7.2. Каталитическая активность каликс[4]резорциновых комплексов родия в реакции гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты	247
7.2.1. Каталитическая активность каликс[4]резорциновых метилендиметиламино- и арилдифенилфосфиносодержащих пероксодихлорокомплексов родия(III)	248
7.2.2. Взаимосвязь между составом и каталитическими свойствами каликс[4]резорциновых метилендиметиламино- и арилдифенилфосфиносодержащих пероксодихлорокомплексов родия (III)	257
7.3. Каталитическая активность каликс[4]резорцинового арилдифенилфосфиносодержащего пероксодихлорокомплекса родия (III) в реакции комплексно-радикальной полимеризация мономеров винилового ряда.....	259
7.4. Бактерицидная активность соединений при биодеградациии нефти сульфатвосстанавливающими бактериями.....	264
7.5. Анализ результатов исследований	274
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	276
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	282
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	284
Приложение А	324
Примеры физико-химических характеристик синтезированных соединений.....	324
Приложение Б.....	354
Примеры исследований функциональных свойств синтезированных соединений.....	354
Приложение В.....	362
Акты испытаний бактерицидной активности соединений К[4]Р30, 14, К[4]Р31, 15, К[4]Р33, 26, К[4]Р35, 32, 18СR6, 8, DB18СR6, 12.....	362

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. Развитие химии металлов платиновой группы (МПГ) определяется в настоящее время такими прикладными аспектами, как катализ, лекарственные препараты, аффинаж, создание композитных материалов. Родий обладает уникальными свойствами среди МПГ, особенно благодаря кинетической инертности его комплексов. Отметим также такие достоинства соединений родия как высокая каталитическая активность к широкому ряду химических процессов (гидрирование, дегидрирование, полимеризация), создание при участии соединений родия композитных материалов, антибактериальных, противовирусных и антиканцерогенных препаратов.

Использование соединений родия в разных процессах ведет к образованию отработанных растворов сложного состава, содержащих остатки органических веществ и соединений разных металлов, в том числе МПГ, которые при разделении переходят в раствор в виде комплексных хлоридов. Использование методик осаждения комплексных хлоридов сопровождается образованием промежуточных продуктов и связано с потерями. Так, при аффинаже МПГ по одной из методик разделение Rh^{III} и Pt^{IV} проходит через стадии последовательной обработки растворов щелочью и кислотой. В результате родий в растворе образует катионные формы $[RhCl_{3-n}(H_2O)_{3+n}]^{n+}$, платина – анионные $[PtCl_{5+n}(H_2O)_{1+n}]^{(2-n)-}$. Кроме того в составе сложных технологических растворов могут содержаться кластеры диродия(II), образование которых может происходить разными путями: как результат неуправляемых процессов внутри остатков технологических растворов или как результат прямого использования в качестве катализаторов.

Наиболее эффективными и селективными методами извлечения, концентрирования и разделения, близких по свойствам элементов, являются экстракция, сорбция и молекулярное распознавание, характеризующиеся высокой технологичностью. Развитие представлений о взаимодействиях в сложных системах при участии соединений МПГ для возможности выделения в твердом виде стабильных продуктов являются *актуальными* при использовании селективных полифункциональных соединений, в частности, макрогетероциклов – каликс[4]резорцинов (**K[4]P**) и краун-эфиров (**CR**). *Научной основой селективного извлечения родия и платины из объектов сложного состава в твердофазном состоянии при помощи K[4]P и CR являются реакции комплексообразования*, изучению которых уделяется большое внимание.

Из краун-эфиров наиболее недорогими, коммерчески и промышленно доступными являются 18-краун-6 (**18CR6**) и дибензо-18-краун-6 (**DB18CR6**), использование которых будет значительно удешевлять стоимость процессов выделения Rh^{III} и Pt^{IV} из неводных растворов, что

актуально для малотоннажных производств. Введение в фениленовые фрагменты **DB18CR6** заместителей с гетероатомами (N или P) предполагает кроме жесткого закрепления молекулы в пространстве и разделение центров комплексообразования по степени жесткости/мягкости, что позволит увеличить лигандные возможности краун-эфиров.

Значительное внимание в процессах комплексообразования уделяется каликс[4]резорцинам, функционализированным по верхнему и/или по нижнему ободу молекулы рядом заместителей с гетероатомами (O, N и P). В ряде случаев центрами комплексообразования могут являться гидроксигруппы резорциновых фрагментов.

С другой стороны, синтезированные супрамолекулярные комплексы родия и платины представляют интерес для создания перспективных материалов, например, высокоселективных и полифункциональных катализаторов. В случае супрамолекулярных катализаторов активные центры могут быть расположены на периферии молекул, включающих ион металла и его координационное окружение в виде функциональных групп, а сама молекулярная платформа макрогетероцикла нести функцию подложки. Поэтому использование больших молекулярных платформ может решить проблемы гомогенного катализа и иммобилизованных катализаторов. Одновременно супрамолекулярные катализаторы представляют промежуточное звено между гомогенным и гетерогенным катализатором. Кроме того, наличие определенных функциональных групп и макроциклической составляющей в лигандах и антибактериальная активность ионов родия и платины могут внести ряд значимых корректив в бактерицидную активность новых соединений, поэтому они потенциально интересны как соединения с необычным эффектом антибактериальной (бактерицидной) активности. Таким образом, все вышеизложенное определяет *актуальность темы исследования*.

На момент начала исследований (2004г.) имелся массив данных по взаимодействию хлоридов и аквахлоридов d-металлов с **CR**, дибензокраун-эфирами (**DBCR**) и S_{AR} -производными **DBCR** с рядом функциональных групп в водных и неводных средах, а также по экстракции ионов металлов, преимущественно из солянокислых или сернокислых водно-органических сред. Сведения о соединениях платины и родия в неводных средах с **CR** в основном касаются изучения процессов экстракции и сорбции, причем, с использованными в работе производными **K[4]P**, функционализированными рядом заместителей с гетероатомами (O, N и P) отсутствуют, поскольку последние являются новыми соединениями. Важную роль в реакциях соединений родия и платины с **CR** или **K[4]P** играют свойства растворителей (диэлектрическая проницаемость, дипольный момент, наличие протолитических свойств), наличие воды в составе соединений родия и платины, конформация лиганда.

Настоящая работа является одной из ступеней в многолетних исследованиях коллектива химиков-комплексистов, изучающих соединения МПГ с органическими и

элементорганическими лигандами, который возглавляли в разные годы такие ученые, как *А.А. Гринберг, А.Д. Троицкая, В.К. Половняк*. Продолжая исследования реакций комплексообразования соединений МПГ, мы сформулировали приоритетную цель и в качестве лигандов, соединений МПГ и растворителей в синтезах использовали:

- а) производные **K[4]P**, функционализированные заместителями с гетероатомами (O, N, P), **18CR6**, **DB18CR6** и его C_{AR} -производные с гетероатомами (N, P);
- б) аквахлориды и хлориды – $RhCl_3 \cdot nH_2O$ (соединение **1**), $RhCl_3$, $H_2[PtCl_6] \cdot nH_2O$ (соединение **2**), $PtCl_4$ (соединение **3**) и диакватетраацетат диродия(II) $[Rh_2(AcO)_4 \cdot 2H_2O]$ (соединение **4**) как наиболее распространенные вследствие устойчивости;
- в) ряд протонных и апротонных растворителей;
- г) диоксидинитробензофуруксан-ион **[DODNBF]²⁻** – бензофураксановая платформа интересна с точки зрения моделирования реакций, которые с макрогетероциклической платформой неосуществимы.

Цель работы. Синтез и установление закономерностей образования комплексных соединений родия и платины с полифункциональными лигандами в неводных средах для развития научных основ процессов, протекающих в сложных многокомпонентных системах и создания предшественников функциональных материалов. Для достижения поставленной цели необходимо решить **следующие задачи:**

1. Разработка и реализация подходов к синтезу комплексных соединений родия и платины с **18CR6**, **DB18CR6** и окта-2-гидроксиэтилированным производным каликс[4]резорцина; анализ структурных особенностей лигандов и выявление влияния растворителей, лигандов и исходных соединений ($RhCl_3 \cdot nH_2O$, $RhCl_3$, $H_2[PtCl_6] \cdot nH_2O$, $PtCl_4$) на образование устойчивых соединений в твердофазном состоянии, их состав и строение.
2. Исследование реакционной способности $RhCl_3 \cdot nH_2O$ и $[Rh_2(AcO)_4 \cdot 2H_2O]$ в неводных средах по отношению к полифункциональным лигандам – PO- и N-функционализированным каликс[4]резорцинам и C_{ar} -производным **DB18CR6**, функционализированных амино-, нитро-, фосфорильными группами; установление факторов, в том числе, связанных со свойствами лигандов и растворителей, влияющих на наблюдаемые тенденции в изменении состава и строения комплексов и их свойств;
3. Создание стратегии синтеза и исследование физико-химических характеристик твердофазных комплексных соединений родия(III), диродия(II) и платины(IV), образованных на базе $RhCl_3 \cdot nH_2O$, $[Rh_2(AcO)_4 \cdot 2H_2O]$, $PtCl_4$ с P^{III} -производными каликс[4]резорцинов в неводных средах; установление и анализ факторов, влияющих на состав, строение и свойства;
4. Разработка практических приложений для использования синтезированных комплексных соединений в качестве функциональных материалов.

Научная новизна. В диссертационной работе впервые разработаны теоретические и практические основы методов синтеза в неводных средах 43 новых устойчивых комплексных соединений родия и платины с полифункциональными лигандами – производными каликс[4]резорцинов, функционализированных заместителями с гетероатомами (O, N, P), **18CR6**, **DB18CR6** и его C_{AR} -производными с гетероатомами (N, P), диоксидинитробензофураксан-ионом. Определены закономерности образования комплексных соединений в твердофазном состоянии в зависимости от природы исходных соединений родия(III), родия(II), платины(IV), используемых растворителей и лигандов с разными функциональными группами.

Установлено образование многокомпонентных трудноразделимых смесей в реакциях соединений $RhCl_3 \cdot nH_2O$ и $RhCl_3$ с **18CR6** и **DB18CR6** в присутствии ацетона, ацетонитрила, *n*-бутанола, этанола при температурах кипения растворителей, связанное с разрывом простых эфирных связей. Для выделения в твердую фазу стехиометрического соединения родия(III) использовался окта-2-гидроксиэтилированный каликс[4]резорцин. Хелатная координация гидроксioксиэтильных фрагментов $[-OCH_2CH_2OH]$ к катиону Rh^{III} и образование тетраядерного симметричного диамагнитного металлокавитанда с шестикоординационной конфигурацией родия(III) обоснованы данными ЭСП, ЭПР, ИК-, КР-, ЯМР¹H-спектроскопии и подтверждены квантовохимическими расчетами. При этом продукты реакции с $RhCl_3$, $PtCl_4$, $H_2[PtCl_6] \cdot nH_2O$ представляют собой многокомпонентные трудноразделимые смеси.

Установлено образование катионных комплексов краун-эфиров с ониевыми ионами или молекулами воды со стехиометрическим составом в присутствии безводных ацетонитрила и дихлорэтана при взаимодействиях **18CR6** и **DB18CR6** с $H_2[PtCl_6] \cdot nH_2O$, а также в хлороформе с **18CR6**. Показано, что реакции $PtCl_4$ с **18CR6** в безводных нитрометане или ацетонитриле сопровождаются параллельным образованием двух типов продуктов, один из которых представлен катионными комплексами **18CR6** с ониевыми ионами, второй – катионными комплексами платины с подандами, последние из которых образуются при раскрытии и расщеплении **18CR6**. Бидентатная координация подандов $C_6H_{12}O_4$ и $C_{10}H_{20}O_6$ к катиону Pt^{IV} и образование катионного *металлоцикла* за счет связей $O \rightarrow Pt$ с концевыми атомами кислорода обоснованы данными ЭСП, ИК-, КР-, ЯМР¹H спектроскопии, и подтверждены квантовохимическими расчетами. $PtCl_4$ образует с **18CR6** и **DB18CR6** продукты с разным составом. Анионная часть выделенных продуктов представлена моно-и/или полиядерными хлорокомплексами платины.

Показано, что в реакциях $RhCl_3 \cdot nH_2O$ и $[Rh_2(AcO)_4 \cdot 2H_2O]$ с **K[4]P**, содержащими по четыре функциональных фрагмента — арилдиэтоксифосфорильных $[Ar-P(O)(OEt)_2]$, арилэтоксигидроксифосфорильных $[Ar-P(O)(OH)(OEt)]$, арилдиметиламиновых $[Ar(N)Me_2]$,

арилдифенилфосфиновых $[\text{Ar}(\text{P})\text{Ph}_2]$ по нижнему ободу молекул либо метилендиметил- или метилендиэтиламиновых $[\text{CH}_2(\text{N})\text{Me}_2]$ или $[\text{CH}_2(\text{N})\text{Et}_2]$) по верхнему ободу молекул за счет конкуренции между ионами металлов и молекулами растворителя за связывание донорных центров и способности каликс[4]резорцина к внутри- и межмолекулярному перераспределению электронной плотности, формируются координационные полиэдры различной n-ядерности с разным составом и строением (капсульные и разветвленные структуры, металлокавитанды) независимо от типа входящих функциональных групп с одним и тем же лигандом в ацетоне и этаноле. Доказано, что формирование координационных полиэдров протекает, в том числе, через:

1) внутрисферные превращения групп $[\text{Ar}-\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2]$ в $[\text{Ar}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})(\text{OEt})]$ в каликс[4]резорцине в результате гидратационных взаимодействий в ацетоне и при формировании резорцид-радикала с локализацией неспаренного электрона на орбиталях резорциновых фрагментов, стабилизирующих шестикоординационную электронную конфигурацию Rh^{III} ;

2) образование частиц $\text{Rh}^{\text{III}}(\text{O}_2^-)$ в ацетоне с формированием дихлоропероксородия(III), образующего связи $\text{Rh}\leftarrow\text{N}$ с $\mathbf{K[4]P}$, содержащим группы $[\text{CH}_2(\text{N})\text{Me}_2]$, или связи $\text{Rh}\leftarrow\text{P}$ с $\mathbf{K[4]P}$, содержащим группы $[\text{Ar}(\text{P})\text{Ph}_2]$ для стабилизации пятикоординационной электронной конфигурации Rh^{III} ;

3) регулирование пространственной структуры макроциклом в ацетоне и этаноле для $\mathbf{K[4]P}$, содержащих по четыре группы $[\text{Ar}-\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2]$ или $[\text{Ar}(\text{N})\text{Me}_2]$, или $[\text{CH}_2(\text{N})\text{Me}_2]$, или $[\text{CH}_2(\text{N})\text{Et}_2]$, либо $[\text{Ar}(\text{P})\text{Ph}_2]$ для стабилизации электронного состояния $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$ с образованием шестикоординационной конфигурации для каждого из ионов $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$;

4) формирование резорцид-радикала в этаноле за счет перераспределения электронной плотности с локализацией неспаренного электрона на свободных орбиталях $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$ и стабилизации его электронного состояния с образованием шестикоординационной конфигурации для каждого из ионов $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$ в $\mathbf{K[4]P}$, содержащим группы $[\text{CH}_2(\text{N})\text{Et}_2]$;

5) нуклеофильное замещение с образованием шестикоординационных комплексов Rh^{III} или $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$ с каликс[4]резорцинами, содержащими по четыре группы: $[\text{Ar}-\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2]$ или $[\text{Ar}(\text{N})\text{Me}_2]$ либо $[\text{Ar}(\text{P})\text{Ph}_2]$ в этаноле; $[\text{CH}_2(\text{N})\text{Me}_2]$ в этаноле и ацетоне; $[\text{CH}_2(\text{N})\text{Et}_2]$ в ацетоне. Аналогично образуются комплексы Pt^{IV} с $\mathbf{K[4]P}$, содержащим по четыре фрагмента $[\text{Ar}(\text{P})\text{Ph}_2]$.

6) Продемонстрирован синтетический потенциал супрамолекулярных квазифосфониевых солей как лигандов, склонных к внутрисферным превращениям под влиянием ацетона и ионов Rh^{III} , $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$, Pt^{IV} . Доказано, что в результате арилтрифенилфосфониобромиды $[\text{Ar}-\text{PPh}_3]\text{Br}^-$ или арилдиэтиламинодифенилфосфониобромиды $[\text{Ar}-\text{P}(\text{Ph}_2)\text{N}(\text{Et}_2)]\text{Br}^-$ превращаются в группы $[\text{Ar}(\text{P})\text{Ph}_2]$ или $[\text{Ar}-\text{P}(\text{Ph})\text{N}(\text{Et}_2)]$,

участвующие в комплексообразовании по донорно-акцепторному механизму за счет нуклеофильного замещения или присоединения с образованием новых комплексов. При этом в группе $[Ar-P(Ph)N(Et_2)]$ в комплексообразовании участвует P^{III} - донорный центр.

Выявлено, что наличие связей P–C затрудняет окислительную деструкцию **DB18CR6**, содержащего в каждом из экзоциклических фениленовых фрагментах по одной диэтоксифосфорильной группе в реакциях с Rh^{III} , что позволяет выделить продукт в твердом виде в отличие от S_{AR} -производных **DB18CR6**, содержащих NO_2 - или NH_2 - группы. Для кластера $(Rh^{II})_2$ твердые продукты выделены со всеми тремя S_{AR} -производными **DB18CR6**. Комплексы представлены блочными структурами за счет связей $P=O \rightarrow Rh$ либо $H_2N \rightarrow Rh$ или $(NO_2) \rightarrow Rh$, связывающих краун-эфирные матрицы, которые образуют водородные связи с H_3O^+ или H_2O , что обосновано результатами анализов, в том числе ЭСП, ЭПР, ИК-, КР спектроскопия, ЯМР¹H- и ³¹P.

Предложены подходы к созданию новых функциональных материалов – гомогенных катализаторов и бактерицидов.

Теоретическая и практическая значимость работы. Установлены закономерности образования в твердофазном состоянии комплексных соединений родия(III), диродия(II) и платины(IV) с производными каликс[4]резорцинов, функционализированных заместителями с гетероатомами (O, N, P), **18CR6**, **DB18CR6** и его S_{AR} -производными с гетероатомами (N, P), $[DODNBF]^{2-}$ ионом и синтезирован широкий ряд новых устойчивых соединений родия(III), диродия(II) и платины(IV) с вышеупомянутыми лигандами. Разработанные методики синтеза носят универсальный характер и могут быть распространены на другие полифункциональные макролиганды.

Установлена взаимосвязь между физико-химическими параметрами растворителей (диэлектрическая проницаемость, дипольный момент, протолитические свойства) и эффективностью извлечения металлов в виде краунсодержащих ацидохлорокомплексов платины(IV) и каликс[4]резорцинсодержащих комплексов родия(III) и диродия(II), которая является методологической основой использования макрогетероциклов для глубокого извлечения платины и родия из неводных растворов сложного состава при экстрагировании и сорбции.

Показано, что каликс[4]резорциновые метилендиметиламино- и арилдифенилфосфинсодержащие пероксодихлорокомплексы Rh^{III} являются эффективными катализаторами – сравнительный показатель **TOF** (частота оборота каталитического центра, час⁻¹), превышающий на 1-2 порядка **TOF** известных катализаторов без макроциклической составляющей в реакции гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты. Рекомендованы оптимальные условия реакции: $t = 60^\circ C$; $C_{kat} = 2.5 \cdot 10^{-4} M$; состав среды формамид: диоксан =

20: 80 об.%, при которых **ТОФ** достигает максимальных значений (соответственно 3186 час⁻¹ и 1593 час⁻¹; время = 20 мин). Установлена стабильность комплексов во время каталитического цикла. Впервые полученные данные о кинетике процесса доказали, что реакция имеет первый порядок по одному координационному центру катализатора.

Продемонстрирована возможность использования каликс[4]резорцинового арилдифенилфосфинсодержащего пероксодихлорокомплекса Rh^{III} в качестве эффективного катализатора в реакции комплексно-радикальной полимеризации метилметакрилата и винилацетата. Рекомендованы условия реакции, при которых конверсия мономеров 100%: для метилметакрилата – $C_{\text{кат}} = 1.25 \cdot 10^{-4}$ М, состав среды формамид: диоксан = 10: 90 об.% (время 1.5 часа, молекулярная масса = 36700) и винилацетата – $C_{\text{кат}} = 1.25 \cdot 10^{-4}$ М; состав среды формамид: диоксан = 20: 80 об.% (время 0.7 часа, молекулярная масса = 3700). При рекомендованных условиях новый катализатор по сравнению с известными катализаторами без макроциклической составляющей позволяет сохранить узкое молекулярно-массовое распределение и низкую молекулярную массу, что важно для физико-механических характеристик полимеров.

Установлено, что ряд каликс[4]резорциновых комплексов родия и краунсодержащих хлорокомплексов платины являются эффективными бактерицидами для сульфатовосстанавливающих бактерий (СВБ) *Desulfobacter* при биодеградациии нефти. Для каликс[4]резорциновых комплексов Rh^{III} с фрагментами [–OCH₂CH₂OH], [CH₂(N)Me₂], [Ar–P(O)(OH)(OEt)] и для каликс[4]резорциновых комплексов Rh^{III} и (Rh^{II})₂ с группами [Ar–PPh₂] найдены условия, при которых они являются ингибиторами роста СВБ *Desulfobacter* — соответственно 0.01-0.17 г/л, 0.01-0.09 г/л, 0.02-0.24 г/л; 0.07-0.045 г/л, но вне этих интервалов ведут себя как стимуляторы роста СВБ *Desulfobacter*. Краунсодержащие хлорокомплексы Pt^{IV} ингибируют рост СВБ *Desulfobacter* при 0.01-0.3г/л (акты прилагаются). Достижение высоких эффектов не требует значительных концентраций комплексов по сравнению с формалином (0.3г/л) при сокращении времени биодеградациии до 12-14 суток, что удешевляет процессы.

Полученные новые результаты имеют значимость как для теоретических исследований в области синтеза и установления закономерностей образования комплексных соединений родия и платины с полифункциональными лигандами в неводных средах, так и для решения прикладных задач в области катализа, нефтепереработки, экологии, технологии редких и рассеянных элементов. Результаты работы имеют фундаментальное значение в области неорганической и координационной химии платиновых металлов и также для технологии редких и рассеянных элементов (хим. науки).

Методология и методы исследования. Методологический подход базируется на разработке теоретических и практических основ методов синтеза и изучении влияния растворителей,

используемых соединений МПГ, лигандов на процессы выделения термодинамически стабильных твердофазных продуктов и выявления функциональных свойств комплексов. Для характеристики соединений, исследований организации молекул лигандов и кинетики каталитических реакций использовался ряд физико-химических методов: тонкослойная хроматография ТСХ, элементный анализ (CHNPPtRh), дериватография TG/DTA/DTG, термогравиметрия/дифференциальная сканирующая калориметрия TG/DSC, масс-спектрометрия, в том числе MALDI TOF, кондуктометрия, дифракция рентгеновских лучей (XRD), рентгенофлуоресцентная спектроскопия (PtRh), электронная спектроскопия поглощения ЭСП, инфракрасная спектроскопия ИК, спектроскопия комбинационного рассеяния КР, спектроскопия ядерного магнитного резонанса ЯМР (^{31}P , ^1H , ^{13}C), спектроскопия электронного парамагнитного резонанса ЭПР, динамическое светорассеяние ДСР, кондуктометрия, волюмометрия, газовая хроматография, дилатометрия. Используются биотехнологические методы (биodeградация нефти в присутствии комплексов и сульфатовосстанавливающих бактерий СВБ). Для обоснования структурных формул некоторых из соединений проведены также квантово-химические расчеты методом функционала плотности и молекулярной механики.

На защиту выносятся: 1. Закономерности выделения устойчивых твердофазных продуктов реакций путем комплексообразования в неводных средах $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, RhCl_3 , PtCl_4 с 18CR6, DB18CR6 и окта-2-гидроксиэтилированным производным каликс[4]резорцина.

2. Особенности реакционной способности $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, PtCl_4 по отношению к N-, P-, PO-функционализированным каликс[4]резорцинам, C_{ar} -производным **DB18CR6** с гетероатомами N, P в неводных средах.

3. Закономерности комплексообразования соединений родия и платины с вышеупомянутыми лигандами в зависимости от природы исходных неорганических соединений, лигандов и их функциональных групп, растворителя.

4. Функциональные свойства соединений, продемонстрированные на примерах:

а). каталитической активности каликс[4]резорциновых метилендиметиламино- и арилдифенилфосфиносодержащих пероксодихлорокомплексов Rh^{III} в гомогенном дегидрировании муравьиной кислоты и каликс[4]резорцинового арилдифенилфосфиносодержащего пероксодихлорокомплекса Rh^{III} в комплексно-радикальной полимеризации метилметакрилата и винилацетата; б). бактерицидной активности родиевых комплексов каликс[4]резорцинов и платиновых комплексов краун-эфиров по отношению к СВБ *Desulfobacter* при биodeградации нефти.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность результатов и обоснованность выводов обеспечены воспроизводимостью экспериментальных данных,

полученных с применением независимых взаимодополняющих современных физико-химических методов и использованием научного оборудования высокого разрешения, а также корреляцией и согласованностью с литературными данными. Результаты работы обсуждались на международных и всероссийских форумах, в том числе: Черняевская конф-ция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Новосибирск-2022, Москва-2019, Верхняя Пышма-2016, Красноярск-2013); Чугаевская конф-ция по коорд. химии (Казань-2025, Н. Новгород-2017, Казань-2014, Суздаль-2011, С-Петербург-2009); Инновационные технологии защиты окружающей среды в современном мире (Казань-2021); Успехи синтеза и комплексообразования (Москва-2014); Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем (Иваново-2011); Синтез и перспективы использования новых биологически активных соединений (Казань-2011); Неорганические соединения и функциональные материалы (Казань-2010); Идеи и наследие А.Е. Фаворского в органической и металлоорганической химии (С-Петербург-2010); Проблемы теоретической и экспериментальной химии (Екатеринбург-2009); Химия соединений фосфора (С-Петербург-2008); Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Москва-2007) и другие.

Специальность, которой соответствует диссертация. Соответствует паспорту научной специальности ВАК 1.4.1. Неорганическая химия (хим. науки), п. 1, 2, 5, 7, 8.

Публикации. Материалы диссертации изложены в 96 научных трудах, в том числе – в 51 статье в журналах, входящих в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России по группе научных специальностей 1.4. Химические науки, 3 статьях в журналах, входящих в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России по другим группам научных специальностей, 11 статьях в других источниках и 31 тезисе докладов на российских и международных конференциях.

Личный вклад автора. Автором сформулированы цель и задачи работы; проведены обобщение и анализ литературных данных; выполнена бóльшая часть работ по синтезу новых соединений; совместно с соавторами определены физико-химические характеристики синтезированных соединений, проанализированы и систематизированы результаты; сформулированы выводы. В ходе выполнения исследований под руководством автора подготовлена и защищена диссертация на соискание ученой степени к.х.н. Исследования на отдельных этапах поддерживались грантом РФФИ №07-03-00863 (2007-2009г), программой фундаментальных исследований ПНИЛ 23.12 (2011-2013г); хоздоговором №220-06 (2006-2010г), X респ. конкурсом-грантом «50 лучших инновационных идей для РТ (2014г)». Результаты исследования отражены в курсе «Нанохимия» для бакалавров «ФГБОУ ВО КНИТУ»

Благодарности. Автор признателен своему учителю *проф.* В. К. Половняку за формирование научных взглядов. Автор благодарен за сотрудничество при выполнении синтетических работ или физико-химических исследований либо при обсуждениях результатов: *проф.* – Буслаевой Т.М., Юсуповой Л. М., Бурилову А. Р., Гавриловой Е. Л., доц. – Бусыгиной Т. Е., Фесик Е. В., Шаталовой Н. И., с.н.с. Касымовой Э. М., н.с. Морозову В. И., н.с. Вандюкову А. Е., к.х.н. – Наумовой А. А., Потаповой А. В., Сайфутдинову А. М., Галимзяновой Л. Р., Ярковой Э. Г. и др. Автор признателен за рекомендации при изучении катализа *проф.* А. В. Косточко и биодegradации нефти Сахно Т. В. Автор благодарен за консультативную помощь *проф.* Р.Р. Назмутдинову и поддержку в квантовохимических расчетах *проф.* А. Р. Хаматгалимову и доц. Т. Т. Зинкичевой.

Структура и объём диссертации. Работа изложена на 381 страницах печатного текста и содержит 150 рисунков, 54 таблицы; состоит из введения, семи глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы (449 наименований), трех приложений.

ГЛАВА 1. ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ЛИГАНДЫ В ХИМИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Строение и свойства комплексных (*координационных*) соединений определяется взаимодействием их компонентов: лигандов, центрального иона, противоионов и включенных молекул, например, молекул растворителей. Выбор лиганда, противоиона и растворителя позволяют варьировать состав и свойства комплексных соединений, что особенно характерно для комплексов с полифункциональными лигандами, в частности, с макро- и гетероциклами, которые позволяют проводить модификацию состава и свойств за счет изменения природы или положения заместителей. Пристальный интерес в настоящее время уделяется макрогетероциклам, в частности, функционализированному каликс[4]резорцинам (**K[4]P**) [1] и краун-эфирам (**CR**) [2]. Значительное внимание уделяется и гетероциклическим лигандам, среди которых интерес представляет молекулярная платформа на базе бензофураксана [3].

1.1. Обзор основных характеристик каликс[4]резорцинов и краун-эфиров

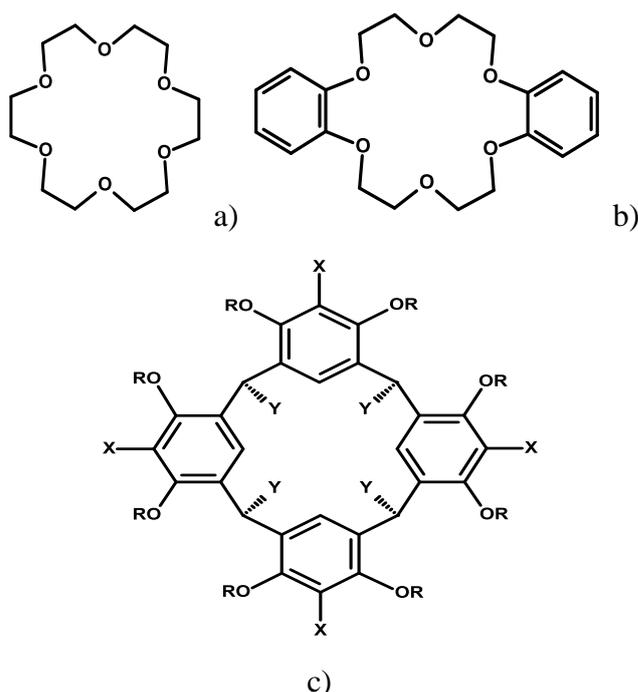


Рисунок 1 – Структурные формулы: незамещенного краун-эфира **18CR6** (a); дибензозамещенного краун-эфира **DB18CR6** (b); каликс[4]резорцина (c), где X=H, Y=Alk, Ar, R=H или функциональные группы

Краун-эфиры (рисунки 1a, 1b) и каликс[4]резорцины (рисунок 1c) – типичные полидентатные лиганды. Наличие в них функциональных групп разной химической природы и, следовательно, разных по степени жесткости/мягкости донорных центров, позволяет отнести их к *полифункциональным соединениям*.

Однако наблюдаются отличия при взаимодействиях **K[4]P** и **CR** с ионами металлов, а также с нейтральными молекулами, например, молекулами растворителей или анионами, входящими в состав исходной соли металла. Так, для **CR** процесс комплексообразования формирует структуру и размер молекулярной полости.

Для **K[4]P** характерно наличие жестко предорганизованной полости, образованной резорцинольными фрагментами макромолекулы. **K[4]P** отличает способность к самоорганизации, которая зависит от строения каликсрезорциновой матрицы, наличия функциональных групп и природы растворителя (среды), в которой идет реакция комплексообразования. Для **CR** на процессы комплексообразования также влияет природа

растворителя и аниона соли, соотношение исходных веществ. В настоящее время десятки ведущих лабораторий синтезируют и изучают свойства макрогетероциклов. Так, по данным Science Citation Index по состоянию на 2021–2024 гг. в среднем в год выходит более 6000 публикаций по этому направлению.

Отметим ряд работ по химии и свойствам **K[4]P** и **CR**, например [1-12]. Значительный интерес для определения состава и свойств новых соединений представляют также *работы второй половины 20-го века*, например [13-16].

Для **K[4]P** и **CR**, как и для большинства макрогетероциклов, комплексообразование базируется на принципах молекулярного распознавания, основу которых составляют совокупность хелатного и макроциклического эффектов, что наглядно представлено ниже на рисунке 2 [17]. Для обоих видов молекул возможно введение дополнительных центров координации, что сближает их с гетероциклическими лигандами.

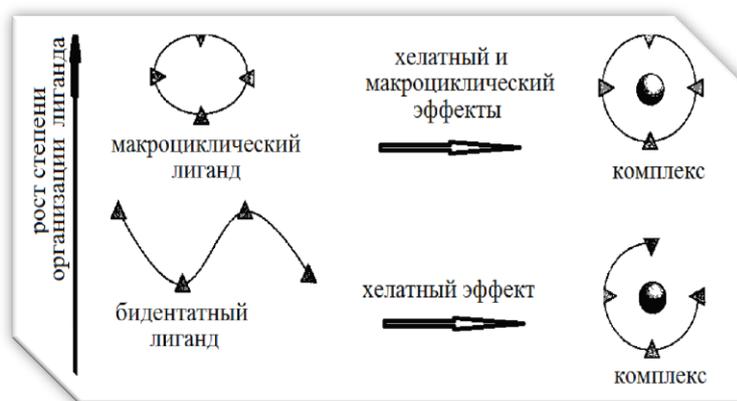


Рисунок 2 – Хелатный и макроциклический эффекты в комплексах макрогетероциклов

Такие факторы как *предорганизация, множественность связей, кооперативность* составляют основу макроциклического эффекта. Немаловажное значение имеет *селективность*. При этом, под комплексообразованием с участием макрогетероциклов подразумевают связывание за счет различных взаимодействий (водородные связи,

ионные пары, взаимодействия π -кислота– π -основание, связывание металл–лиганд, силы притяжения Ван-дер-Ваальса) одной молекулой («хозяин») другой молекулы («гость») с образованием комплекса «гость–хозяин». Обычно хозяин – это большая молекула с полостью в центре. Гостем может служить моноатомный катион, простой неорганический анион или более сложная органическая молекула.

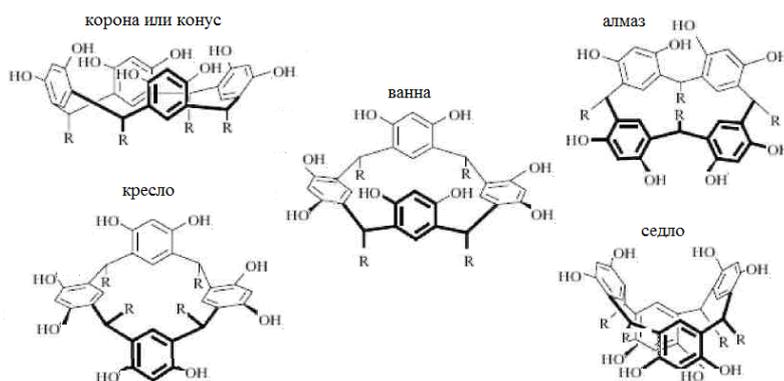
Отметим одну из особенностей работ в области комплексообразования ионов металлов с **K[4]P** и **CR**. В большинстве работ изучается комплексообразование и/или выделение продуктов синтеза с катионами *s*, *p*, *f* – элементов, *d*-элементами четвертого периода, что в полной мере отражено в обзорных публикациях. В первую очередь это связано с тем, что развитие химии **K[4]P** и **CR** происходило и происходит в рамках супрамолекулярной химии, т.е. ориентировано на лабильные комплексы с относительно невысокими константами устойчивости, в которых в полной мере могут проявиться размерные эффекты, связанные с

организацией донорных групп. Например, изучается комплексообразование определенных донорных групп в рамках описания функциональных свойств образуемых соединений. В тоже время данные по комплексообразованию платиновых металлов в органических растворителях достаточно ограничены. Поэтому при рассмотрении лигандных свойств используемых в работе **K[4]P** и **CR** представлены также сведения по работам в области координационной химии ионов *s*, *p*, *f* – элементов, *d*-элементов четвертого, пятого и шестого периодов по мере необходимости.

1.1.1. Общий обзор основных характеристик каликс[4]резорцинов: строение, протолитические, агрегационные и лигандные возможности

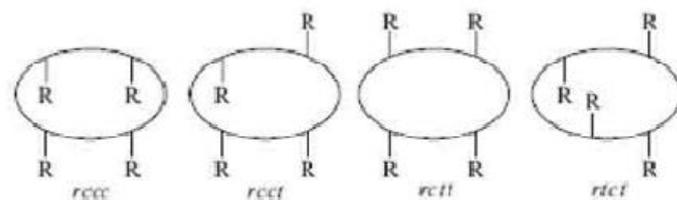
Впервые **K[4]P** синтезированы в 1940 г. *Niederl u Vogel*. Каликс[4]резорцины получают взаимодействием резорцинов с альдегидами [6-7]. Они состоят из четырех резорциновых фрагментов, связанных между собой метиленовыми мостиками с заместителями, исходящими из альдегидных составляющих (см. рисунок 1с). **K[4]P** – трехмерные пространственно организованные жесткие структуры, относящиеся к метациклофанам [7]. Для тетрамерного

каликс[4]резорцина степень мерности (*n*) равна 4. **K[4]P** — структуры неплоские, имеют четыре прохиральных центра, дающих возможность существования в виде пяти устойчивых конформационных изомеров:



Для определения конфигурации заместителей у мостикового атома углерода макроцикл для удобства считают плоским. Тогда заместители *R* могут быть направлены в ту или иную сторону относительно плоскости макроцикла. Приняв далее положение одного из заместителей за основу (его обозначают *r*), можно определить положение остальных заместителей относительно первого как *цис* (*c*) или *транс* (*t*). Первый заместитель выбирают так, чтобы число *цис*-заместителей было максимальным. Таким образом, можно определить четыре возможных случая – все заместители в *цис*-положении (*rccc*); два заместителя в

цис-положении, а один – в *транс*-положении (*rctt*); два заместителя в *транс*-положении и один – в *цис*-положении (*rtct* и *rtct*):



Положение заместителя относительно макроцикла в конформациях с *C*-симметрией может быть либо экваториальным, либо аксиальным.

Сочетание всех трех критериев обуславливает большое число стереоизомеров, однако экспериментально обнаруживаются только некоторые из них. Например, конформацию «ванна» обычно описывают как конформацию «корона», что происходит из-за присутствия двух изомеров типа «ванна», быстро превращающихся в друг друга и дающих усредненную конформацию «корона» или «конус». Но взаимопревращений между конформациями «ванна», «кресло» и «алмаз» не наблюдается, т.к. они требуют разрыва, по крайней мере, двух ковалентных связей.

Обычно решающее значение при выделении тех или иных диастереоизомеров приобретает их относительная растворимость в тех или иных растворителях. Конформационные характеристики **K[4]P** со свободными гидроксильными группами зависят от природы растворителя, который обуславливает образование внутри- и межмолекулярных водородных связей. Нефункционализированные **K[4]P** являются многоцентровыми протолитами, имеющими восемь кислотно-основных центров (рисунок 3).

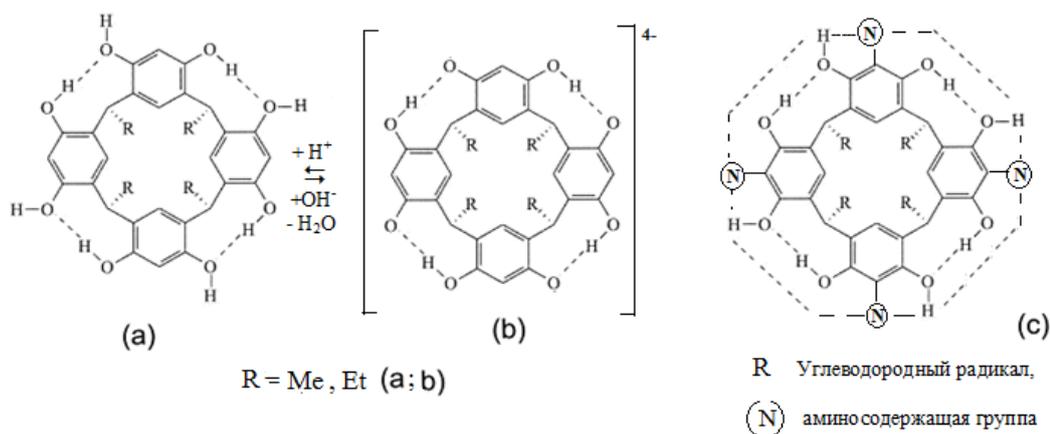


Рисунок 3 – Схематическое изображение водородных связей: а), б) в молекулах **K[4]P** только с гидроксигруппами; с) в молекулах **K[4]P** с гидрокси- и аминоксодержащими группами

Первые четыре протона характеризуются величиной pK_a (K_a – константа ионизации кислоты) на две единицы меньшей, чем соответствующая величина для резорцина (pK_a 9.44). Однако остальные четыре протона не удаляются даже действием сильных оснований [18]. Стабильность конформера (рисунок 3а) и образующегося тетрарезорцинолята (рисунок 3б) объясняется делокализацией отрицательного заряда и правильной геометрией фрагментов О–Н–О [19].

Аминофункционализированные **K[4]P1**, **K[4]P2**, **K[4]P3**, **K[4]P5** (см. рисунки 3с, 4) характеризуются наличием внутримолекулярных водородных связей (ВМВС) – (ОН...N), что приводит к образованию цвиттер-ионов¹ в широком диапазоне рН 5-10. В области рН 3-5 наблюдается протонированная по атому азота форма; при рН >10 – фенолятная [20-22].

¹ переход протонов от гидроксигрупп резорцинольных колец на аминоксодержащие группы

В [23] показано, что в растворе $\text{H}_2\text{O} + \text{изо-PrOH}$ 80 об. % (*изо-PrOH* – *изопропиловый спирт*) в интервале pH 3-10 из восьми входящих в состав **K[4]P5** гидроксигрупп диссоциирует одна: 1) $(\text{H}_8\text{K}[4]\text{P5}) \rightleftharpoons (\text{H}_7\text{K}[4]\text{P5})^- + \text{H}^+$, pH 10.10; 2) $2(\text{H}_8\text{K}[4]\text{P5}) \rightleftharpoons (\text{H}_8\text{K}[4]\text{P5})_2$, pH 10.107. Протон данной группы называют *суперкислым* (pH 10.10; $pK_a=9.28$), что ниже по значению для резорцина ($pK_a = 9.44$). Данный факт указывает на более высокую степень кислотности **K[4]P5**, что объясняется сильными круговыми ВМВС между резорцинольными группами, находящимися на верхнем ободке полости молекулы.

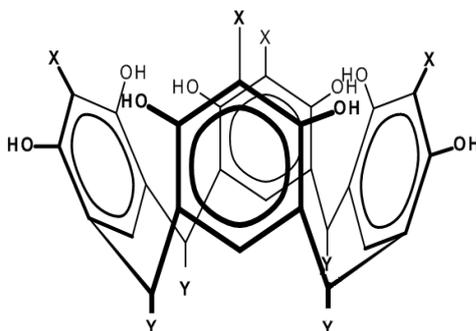


Рисунок 4 – Структурная формула **K[4]P** в 3D-плоскости (конформация «конус»; конфигурация *rcsc*):
K[4]P1: X= CH_2NMe_2 , Y= *n*- C_9H_{19} ; **K[4]P2**: X= CH_2NEt_2 , Y= *n*- C_9H_{19} ; **K[4]P3**: X= CH_2NEt_2 , Y= *n*- $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$;
K[4]P4: X= H, Y= *n*- C_9H_{19} ; **KP4a**: X= H, Y= Me; **K[4]P46**: X= H, Y= *n*- C_7H_{15} ;
K[4]P4в: X= H, Y= *n*- $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$; **K[4]P5**: X= CH_2NMe_2 , Y= *n*- $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$; **K[4]P6**: X=H, Y= $\{\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OPr})\text{OH}\}$;
K[4]P7: X= CH_2NEt_2 , Y= $\{\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OPr})\text{OH}\}$; **K[4]P8**: X= CH_3 , Y= $[\text{P}\{(\text{CH}_2)_2\text{-N}-(\text{CH}_2)_3\}]^+\text{Br}^-$;
K[4]P9: X= $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, R= H, Y= C_9H_{19} ; **K[4]P10**: X= SO_3^- , R=H, Y=Me;
K[4]P11: X= H, R= H, Y= любой заместитель; **K[4]P12**: X= H, H= Me, Y= CH_2NH_2 ;
K[4]P13: X= H, H= Me, Y= CN; **K[4]P13a**: X= $\text{CH}_2\text{-NH-C(S)-NH-C(O)-Ph}$, Y= C_5H_{11} , H = OH, H= OMe;
K[4]P136: X= $\text{CH}_2\text{-NH-C(S)-NH-C(O)-OEt}$, Y= C_5H_{11} , H = OH, H= OMe;
K[4]P13г: X= O-(CH_2) $_3$ -NH-C(S)-NH-C(O)-Ph, Y= C_5H_{11} , H = OH, H= OMe;
K[4]P13в: X= $\text{CH}_2\text{-NH-C(O)-NH-C(O)-Ph}$, Y= C_5H_{11} , H = OH, H= OMe;
K[4]P13д: X= Ph- $\text{CH}_2\text{-NH-C(S)-NH-C(O)-Ph}$, Y= C_5H_{11} , H = OH, H= OMe;
K[4]P13е: X= Ph- $\text{CH}_2\text{-NH-C(O)-NH-C(O)-Ph}$, Y= C_5H_{11} , H = OH, H= OMe;

В области pH 3-9 наблюдаются процессы последовательного протонирования четырех атомов азота с образованием димеров и тетрамеров различного состава: $(\text{H}_{12}\text{K}[4]\text{P5})^{4+}$, $(\text{H}_{11}\text{K}[4]\text{P5})^{3+}$, $(\text{H}_{10}\text{K}[4]\text{P5})^{2+}$, $(\text{H}_9\text{K}[4]\text{P5})^{3+}$, $(\text{H}_9\text{K}[4]\text{P5})^+$, $(\text{H}_{17}\text{K}[4]\text{P5})^+$, $(\text{H}_{33}\text{K}[4]\text{P5})^{4+}$. В то же время введение ионов металла (Cu^{II}) в раствор приводит к образованию различных форм комплексов в растворе. В осадок выделяется нейтральный комплекс меди [23].

В случае замены углеводородных радикалов нижнего обода в **K[4]P6** (рисунок 4) на фосфорсодержащие фрагменты $\{\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OPr})\text{OH}\}$ в отсутствие аминоалкильных групп в ($\text{H}_2\text{O} + \text{изо-PrOH}$ 80 об. %) частицы находятся в виде тетраанионов $(\text{H}_{12}\text{K}[4]\text{P6})_4 \rightleftharpoons (\text{H}_{47}\text{K}[4]\text{P6})^- + \text{H}^+$ при pH 6.07 [24]. Ассоциация и агрегация происходит за счет образования межмолекулярных водородных связей фрагмента пропилфосфоной кислоты с гидроксигруппами резорцина и гидрофобных взаимодействий. Возможно образование анионов тетрамерной, димерной и мономерной форм.

В случае введения фрагмента CH_2NEt_2 в верхний обод молекулы **K[4]P7** (рисунок 4) кислотной диссоциации протонов в гидроксигруппах резорцинольных колец не наблюдается. В нейтральной среде **K[4]P7** находится в форме цвиттер-иона и содержит четыре бетаиновых протона. Процессы в области pH 3-5 связаны только с протонированием фосфанатных групп с образованием $(\text{H}_{15}\text{K[4]P7})^{3+}$, $(\text{H}_{14}\text{K[4]P7})^{2+}$, $(\text{H}_{13}\text{K[4]P7})^+$ и в области pH 9-11 с отщеплением одного и суммарной диссоциацией двух бетаиновых протонов с образованием $(\text{H}_{10}\text{K[4]P7})^{2+}$. Если в систему вводятся ионы металла (Ln^{III}), то наблюдается увеличение кислотности, указывая на вытеснение протонов, которое связано с процессом комплексообразования.

Таким образом, каликсрезорциновая платформа предорганизует функциональные фрагменты, снижая энтропию при молекулярном распознавании субстратов.

K[4]P обладают рядом уникальных возможностей вследствие своего строения [7], что позволяет участвовать в процессах ассоциации и самоассоциации, агрегации и комплексообразования [1]. При этом в кристаллах одним из косвенных доказательств формирования супрамолекулярных агрегатов являются высокие нечеткие температуры плавления [25]. Процессы комплексообразования зависят от процессов ассоциации и самоассоциации, агрегации и, следовательно, от среды (растворителя), в которой протекает процесс. Рассмотрим ряд примеров ассоциации **K[4]P** и агрегирования частиц **K[4]P** с разными функциональными группами в ряде растворителей.

Методом кондуктометрии установлено, что процессы образования ассоциатов и агрегатов и ККА для растворов **K[4]P4**, **K[4]P4a**, **K[4]P4б**, **K[4]P4в** (см. рисунок 4) в растворах $\text{H}_2\text{O}+\text{DMFA}$, содержащих 50 об.% или 80 об.% ДМФА, определяются гидрофобностью (длиной углеводородных радикалов, размером полости) и конформацией молекулы [18].

ККА также зависит от наличия функциональных групп на верхнем или нижнем ободе молекулы, длины углеводородных радикалов, что отмечено для **K[4]P1–K[4]P4** (см. рисунок 4) в растворе $\text{H}_2\text{O}+\text{DMFA}$ (30 об.%) и исследованной с помощью измерений поверхностного натяжения и электропроводности [26]. Для **K[4]P1–K[4]P2** найденные значения ККА ($\sim 5 \cdot 10^{-5}$ М) на порядок ниже, чем для **K[4]P3** ($3 \cdot 10^{-5}$ М) в нейтральных и слабощелочных средах (pH 7-8). Данный факт авторы объясняют менее благоприятным гидрофильно-липофильным балансом в **K[4]P3** по сравнению с **K[4]P1–K[4]P2**, аналогично тому, как это происходит у геминального ПАВ. В **K[4]P4**, имеющим только алкильные заместители, образование агрегатов происходит в сильнощелочных средах при pH 9-11 (ККА $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ М). Таким образом, авторы приходят к выводу, что аминокаликсрезорцины сочетают в себе свойства амфифильных макроциклов и геминальных ПАВ. Исследование электропроводности растворов **K[4]P1–K[4]P4** обнаружило, что в областях pH 3-4, 9-11 наблюдается структурирование раствора: при содержании ДМФА =

10; 50; 75 об. % соответственно $K_{КА} = 1 \cdot 10^{-4}$, $8 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$ М. В области рН 7-8 данный процесс не наблюдается, что, объясняется образованием цвиттер-ионов.

В [27] методами тензиометрии, кондуктометрии и динамического светорассеяния показано, что функционализированный фосфониевыми группами **K[4]P8** (см. рисунок 4), не имеющий четко выраженного гидрофобного фрагмента, в водной среде формирует агрегаты при очень низких концентрациях (~ 0.15 мМ).

В [28] показано, что **K[4]P** в неполярном растворителе, содержащем спирты, существуют в трех формах самоорганизующихся агрегатов – мономерной, димерной и гексамерной, что доказано и охарактеризовано методом диффузионной ЯМР-спектроскопии.

В [29-30] показано, что в присутствии небольшого количества воды в органической среде **K[4]P** собираются в гексамерные капсулы, которые состоят из шести молекул **K[4]P** и восьми молекул воды, связанных между собой водородными связями. Структура капсул определена методом РСА и подтверждена методами ЯМР спектроскопии. На формирование и строение капсул оказывают влияние функциональные группы в орто-положении резорцинового кольца. При этом могут образовываться как увеличенные в объеме гексамерные капсулы, так и капсулы, состоящие из двух, четырех и даже восьми молекул макроциклов. Стабильность и морфология капсул зависит от растворителя, температуры и введения дополнительных компонент [31-34].

Таким образом, изменение состава функциональных групп в центрах функционализации **K[4]P** приводит к изменению кислотно-основных свойств и форм, образуемых вследствие ассоциации, самоассоциации и агрегации. И следовательно, будет влиять на состав образующихся в твердом виде продуктов реакций комплексообразования.

Для **K[4]P** существует ряд возможностей для проявления лигандных способностей в связывании катионов, при этом немаловажную роль играют анионы и нейтральные молекулы, например, растворитель, присутствующий в системе «катион-лиганд» [6-7]. Центрами связывания в **K[4]P** являются гидроксигруппы и полиароматическая гидрофобная полость, формирующая структуры по типу «гость-хозяин».

Особенностью **K[4]P**, как молекулярных платформ, является возможность функционализации, позволяя модифицировать определенными функциональными группами оба «обода» молекулы, которые становятся дополнительными или новыми центрами связывания. Вследствие конкуренции за донорные центры лиганда между молекулами растворителя и различными комплексообразователями возможно образование комплексов с включенными в состав молекулами растворителя. В совокупности это позволяет формировать различные сложные каркасные структуры, например, кавитанды, капсулы и т.п. [4, 35-42]. При этом капсульные структуры **K[4]P** используются в качестве наноконтейнеров, например, для

проведения каталитических реакций [1, 31], доставки лекарственных компонентов [43]. Кроме того, молекулы **K[4]P** используются как рецепторы для экстракции ионов металлов [35, 44].

Связывание субстратов при комплексообразовании **K[4]P** происходит либо за счет кооперативного эффекта различных некоординационных взаимодействий или кооперативного эффекта некоординационных и координационных взаимодействий либо только за счет координационных взаимодействий.

*Ранее отмечалось, что развитие химии, связанной с **K[4]P**, происходило и происходит в рамках супрамолекулярной химии т.е. ориентировано на размерные эффекты, связанные с организацией донорных групп.* Этому подчинены в частности исследования в области экстракции.

Так, в работе [44] изучены экстракционные свойства **K[4]P13a-K[4]P13e** (см. рисунок 4) по отношению к катионам s-, p-, d-, f-элементов: Pb^{II} , Cu^{II} , Ag^I , Hg^{II} , Cd^{II} , Eu^{III} , Fe^{III} , K^I , Na^I , Ca^{II} . В качестве аниона во всех солях использовался пикрат-анион. Отмечено, что **K[4]P13г**, имеющий более гибкий фрагмент – цепочку из трех метильных групп между каликсрезорциновой платформой и N-ацилтиомочевинной группой, извлекает в два раза больше Cu^{II} , образуя комплексы состава лиганд: ион металла = 1: 2, чем **K[4]P13а**, имеющий более жесткий фрагмент. Использование **K[4]P13д** для всех ионов металлов приводит к образованию комплексов состава лиганд: ион металла = 1: 2.

Нефункционализированные **K[4]P** не обладают сродством к ионам металлов, поскольку доминирование конформации *конус* обуславливает образование ВМВС между гидроксильными группами [19]. Но в слабощелочных водно-органических средах отмечается образование ионных пар между депротонированными формами **K[4]P11** (см. рисунок 4) и заряженными металлокомплексами Co^{III} , Cu^{II} , La^{III} с различными формами фенантролиновых лигандов [35].

Примером комбинирования электростатического взаимодействия и водородных связей является внешнесферная координация между **K[4]P10** (см. рисунок 4) и заряженными катионными комплексами Co^{III} — *трис*-этилендиаминкобальт(III) и оксалато-*бис*-этилендиаминкобальт(III) [45] (рисунки 5а, 5b). В спектрах ЯМР¹H растворов наблюдается сдвиг сигналов протонов заряженных комплексов Co^{III} в сильное поле, что указывает на частичное погружение лигандов, окружающих центральный ион, в гидрофобную полость *хозяина*. Устойчивость внешнесферных ассоциатов тем выше, чем более комплементарны положительно заряженное лигандное окружение Co^{III} и отрицательно заряженный обод **K[4]P10**; (CH-π)-взаимодействия вносят незначительный вклад в константу комплексообразования.

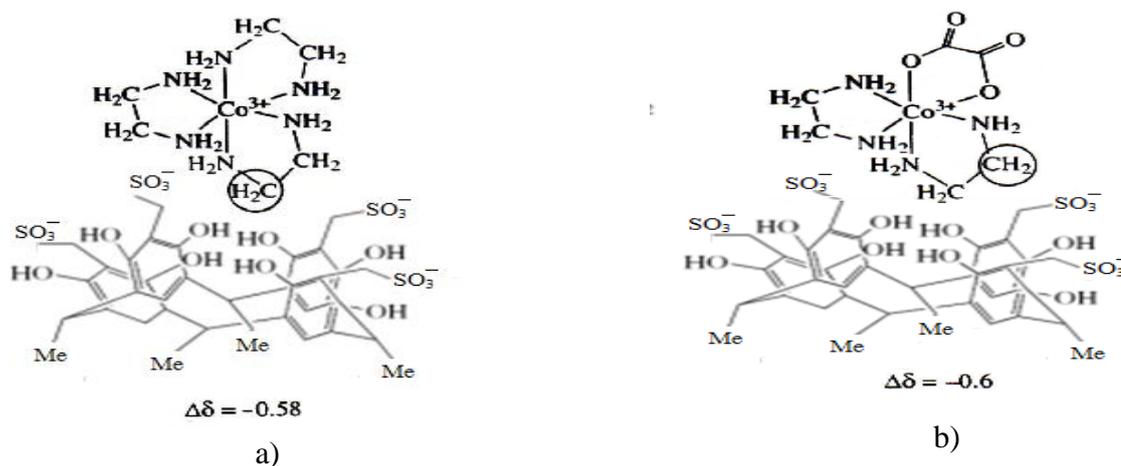


Рисунок 5 – Связывание комплексов Co^{III} с помощью электростатических и водородных взаимодействий: а) схематично показано погружение *трис*-этилендиаминкобальт(III) в полость **K[4]P10**; б) схематично показано погружение в полость **K[4]P10** оксалато-бис-этилендиаминкобальт(III)

В работе [46] изучается взаимодействие CuCl_2 с **K[4]P12–K[4]P13** (см. рисунок 4). **K[4]P12** и **K[4]P13** образуют с ионами Cu^{II} комплексы, внешнесферный характер которых фиксируется методом ЭПР. Кроме того, метод ЭПР подтверждает нахождение атомов азота в первой координационной сфере за счет ковалентных взаимодействий $\text{CN} \rightarrow \text{Cu}$.

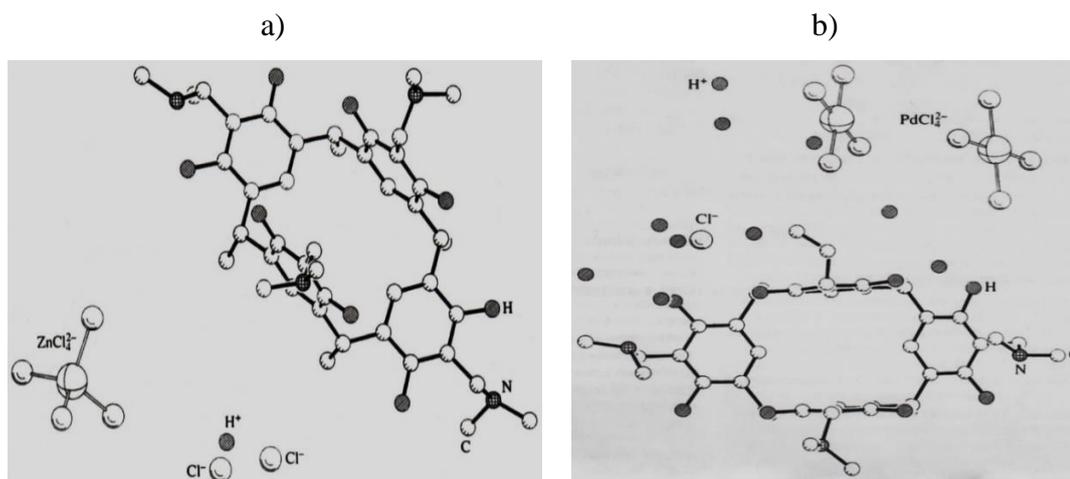


Рисунок 6 – Взаимное расположение тетрапротонированного **K[4]P9** и а) $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$; б) $[\text{PdCl}_4]^{2-}$

Продукты реакции весьма часто выделяются в твердую фазу в виде анионных комплексов, в стабилизации которых важны внешнесферные взаимодействия с противоионами. Примером такой стабилизации является взаимодействие между анионными комплексами $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ или $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ с **K[4]P9** (см. рисунок 4) [35] (рисунки. ба, бб). Протонированные диметиламиногруппы **K[4]P9** стабилизируют $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ и $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ за счет электростатических и водородных взаимодействий. Резорциновые фрагменты **K[4]P9** не связаны между собой внутримолекулярными связями. Варьирование структуры от тетраэдра у $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ (рисунок ба) до плоского квадрата у $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ (рисунок бб) приводит к изменениям взаимного расположения резорциновых фрагментов **K[4]P9**. Таким образом, отсутствие внутримолекулярных

водородных связей в тетрапротонированной форме обуславливает конформационную гибкость **K[4]P9** и способность «подстраиваться» под структуру внешнесферного иона.

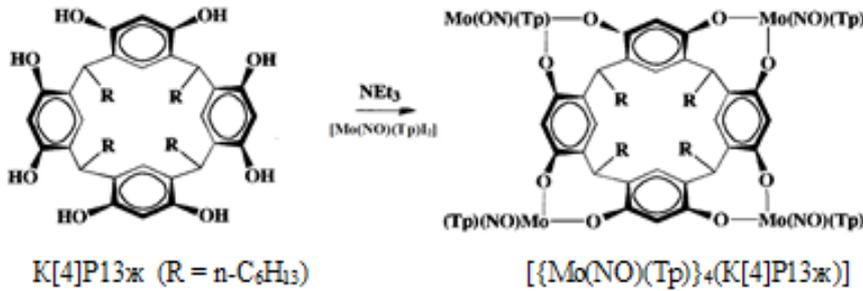


Рисунок 7 – Схема образования молибденокавитанда

Tr – гидро-трис(пиразол-1-ил)борат (рисунок 7). Выделен комплекс состава $[{Mo(NO)(Tr)}_4(K[4]P13ж)]$, представляющих собой металлокавитанд (молебденокавитанд). Кроме того выделены комплексы состава $[{Mo(NO)(Tr)}_2(K[4]P13ж)]$ и $[{Mo(NO)(Tr)}_3(K[4]P13ж)]$, в которых $[Mo(NO)(Tr)]$ связывает только три или четыре резорциновых фрагмента с помощью гидроксигрупп.

Производные каликс[4]резорцинов, модифицированные фосфорсодержащими фрагментами с ионами d-металлов образуют различные пространственные структуры.

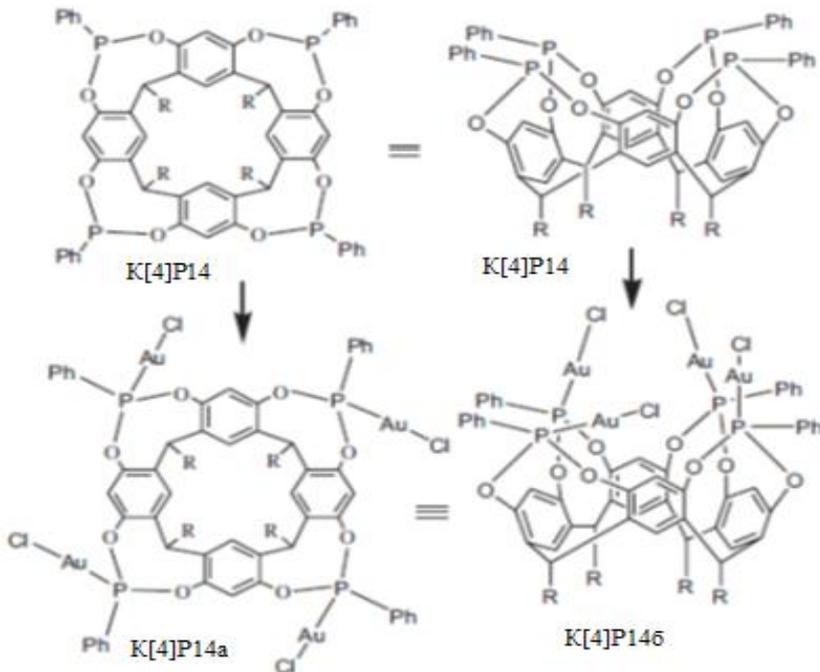


Рисунок 8 – Комплексообразование **KP14** с ионами Au^I (аналогичное строение для Pt^{II})

Интересными видами комплексов **K[4]P** с ионами металлов являются молекулы-кавитанды. В [47] исследована реакция **K[4]P13ж** и $[Mo(NO)(Tr)_2]$, где

В работах [48-50] исследовано образование координационных соединений Pt^{II}, Au^I, Ag^I, Cu^{II} (X⁻ = Cl⁻, Br⁻, I⁻) в реакциях с **K[4]P14-K[4]P15** (рисунки 8-10).

На примере ионов Pt^{II} и Au^I показано, что из-за большого ионного радиуса при комплексообразовании с P^{III}-кавитандом **K[4]P14** наблюдается только внешнесферная координация (рисунок 8). Для октадифенилфосфинового про-

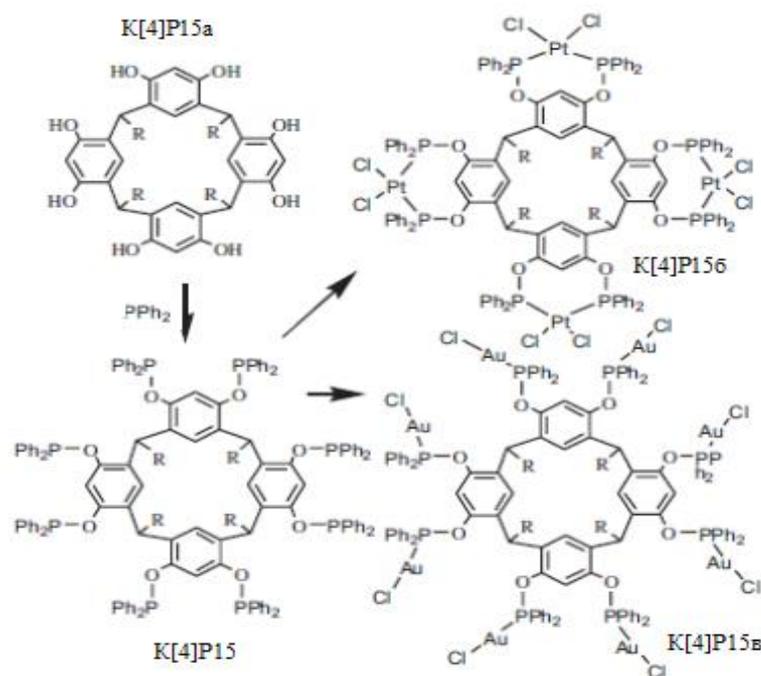
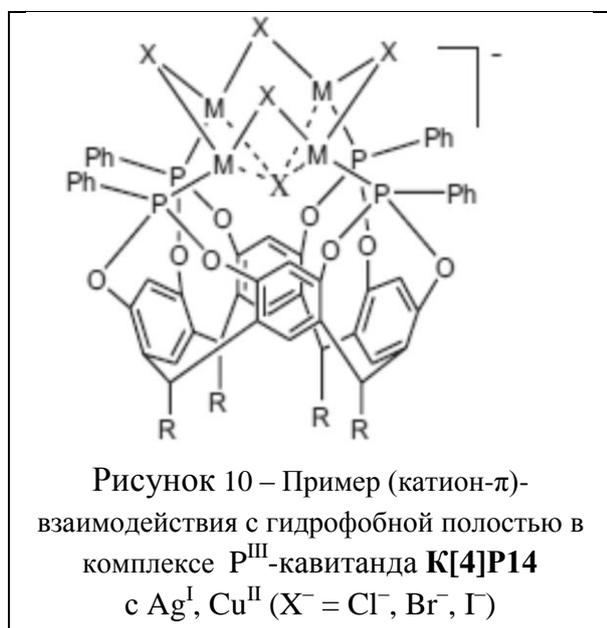


Рисунок 9 – Комплексообразование **K[4]P15** с ионами Pt^{II} и Au^I

изводного **K[4]P15** (рисунок 9), стерически перегруженного объемными группами, реакция протекает также и наблюдается только внешнесферная координация.

Образование комплексов «гость-хозяин» не происходит вследствие стерической перегруженности верхней чаши лиганда. В случае комплексообразования с $AuCl$ лиганд **K[4]P15** выступает как октадентатный, а в случае с $PtCl_2$ – как тетрабидентатный (рисунок 9).



Прямое (катион-π)-взаимодействие с гидрофобной полостью при комплексообразовании с P^{III} -кавитандом **K[4]P14** (рисунок 10) реализуется для Ag^I , Cu^{II} . ($X^- = Cl^-, Br^-, I^-$), имеющих меньшие ионные радиусы по сравнению с ионами Au^I и Pt^{II} . В результате происходит образование жесткой полости с четко ограниченными размерами, в которую анионы могут быть встроены благодаря взаимодействиям с металлическими центрами. В результате верхний обод чаши **K[4]P14** декорирован кольцом из Cu_4X_4 или Ag_4X_4 .

В работах [51-52] приводятся данные о взаимодействиях каликс[4]резорцина, функционализованного по верхнему ободу молекулы в четырех гидроксигруппах двух резорциновых фрагментов, группами PPh_2 . Образующийся тетрафосфинитовый каликс[4]резорциновый лиганд, обозначенный как **K[4]P16**, реагирует с AuX с образованием комплексов состава $[Au_4X_4 \cdot (K[4]P16)]$, где $X = Cl^-, Br^-, I^-$ (рисунок 11).

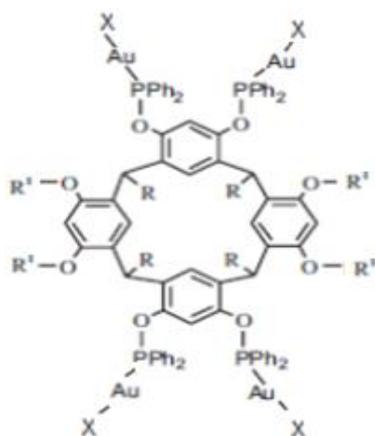


Рисунок 11 – Комплексы состава $[\text{Au}_4\text{X}_4(\mathbf{K}[4]\mathbf{P16})]$, где $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$; $\text{R} = \text{Alkyl}$; $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$

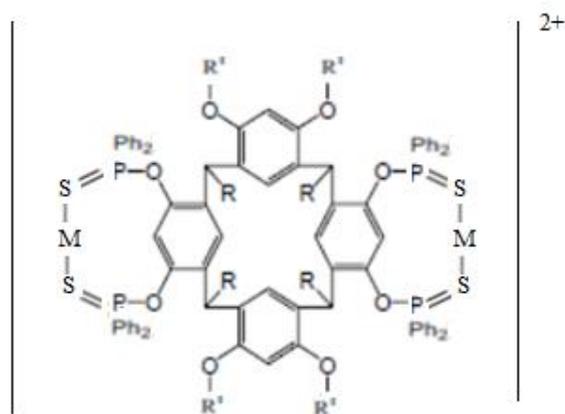


Рисунок 12 – Комплексы $\{[\text{MS}_2(\text{PPh}_2)_2] \mathbf{K}[4]\mathbf{P17a}\}^{2+}$, где $\text{M} = \text{Ag}$ или Au ; $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$; $\text{R}^1: \text{O}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$ или $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$ или $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CCH}$

Обработкой каликс[4]резорцина, функционализированного по верхнему ободу молекулы в четырех гидроксигруппах двух резорциновых фрагментов группами $[\text{AgS}_2(\text{PPh}_2)_2]$ раствором $\text{AuCl}(\text{SMe})_2$ получен комплекс каликс[4]резорцина ($\mathbf{K}[4]\mathbf{P17a}$), функционализированного по верхнему ободу молекулы в четырех гидроксигруппах двух резорциновых фрагментов группами $[\text{AuS}_2(\text{PPh}_2)_2]$ (рисунок 12). В [51, 53] описано также образование комплексов вида $\{[\text{MS}_2(\text{PPh}_2)_2] \cdot \mathbf{K}[4]\mathbf{P17}\}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ag}$ или Au), которые образуются непосредственно из каликс[4]резорцина $\mathbf{K}[4]\mathbf{P17}$ (по строению подобного $\mathbf{K}[4]\mathbf{P17a}$), но функционализированного в верхнем ободу молекулы по гидроксигруппам (Ph_2PS) -группами и имеющего радикалы $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$; $\text{R}^1 = \text{O}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$. Лиганды $\mathbf{K}[4]\mathbf{P17}$ или $\mathbf{K}[4]\mathbf{P17a}$ образуют бис-хелатные комплексы с линейной стереохимией и образованием связей $\text{S}-\text{M}-\text{S}$ ($\text{M} = \text{Ag}$ или Au). С участием Pd^{II} образуется комплекс $[\mathbf{K}[4]\mathbf{P17} \cdot \text{Pd}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2]$, где естественная структура чаши $\mathbf{K}[4]\mathbf{P17}$ расширена блоком дипалладий(II). Ион Au^{I} также образует надмолекулярный комплекс-полимер $(\mathbf{K}[4]\mathbf{P17a})_4\{\text{AuCl}\}_2 \cdot [(\mathbf{K}[4]\mathbf{P17a})_4\text{Au}_2] \cdot [\text{AuCl}_2]_2$ (рисунок 13) в результате межмолекулярного притяжения.

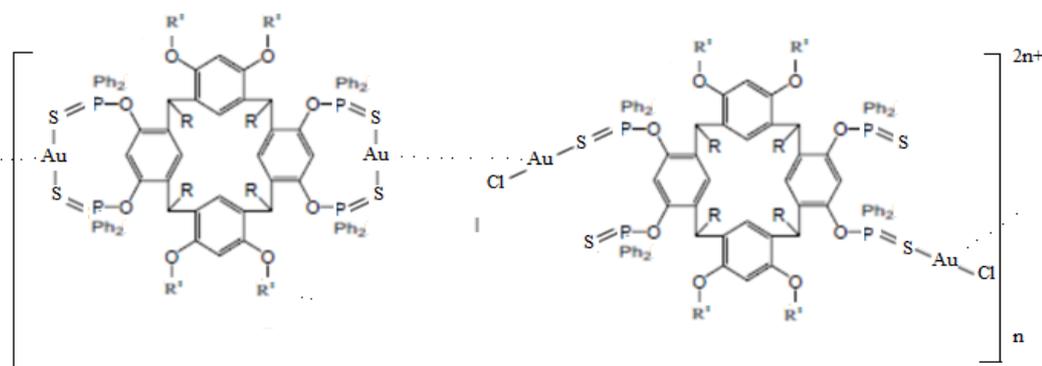


Рисунок 13 – Фрагмент комплекса-полимера $(\mathbf{K}[4]\mathbf{P17a})_4\{\text{AuCl}\}_2 \cdot [(\mathbf{K}[4]\mathbf{P17a})_4\text{Au}_2] \cdot [\text{AuCl}_2]_2$, где $\mathbf{K}[4]\mathbf{P17a}$ – лиганд; $\text{M} = \text{Au}$; $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$; $\text{R}^1: \text{O}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$

В результате взаимодействия ионов Au^{I} образуются две межмолекулярные аурофильные связи (рисунок 13). Наличие этих аурофильных связей между хелатными центрами S-Au-S и линейными центрами золота S-Au-Cl приводит к бесконечному чередованию двух различных компонентов комплекса, создающих полимерную структуру.

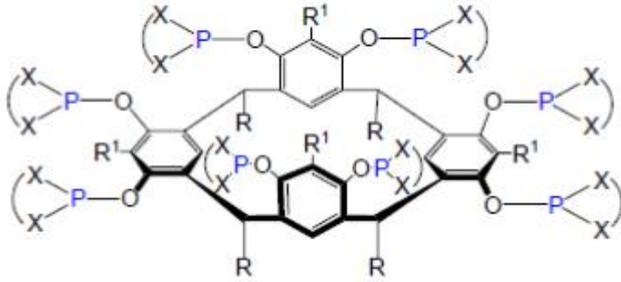


Рисунок 14 – Октафосфофункционализованные соединения **K[4]P18** ($\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{H}$) и **K[4]P19** ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{H}$)

Например, в реакциях (1,5-циклооктадиенил)-дихлорида палладия с **K[4]P18** и **K[4]P19** независимо от соотношения исходных веществ (**K[4]P**: $\text{M} = 1:4$ и $1:8$) образуются однотипные комплексы содержащие по четыре металлофрагмента (рисунок 15). Для **K[4]P18**, **K[4]P19** теоретически возможным является образование хелатных структур А и В (рисунок 15).

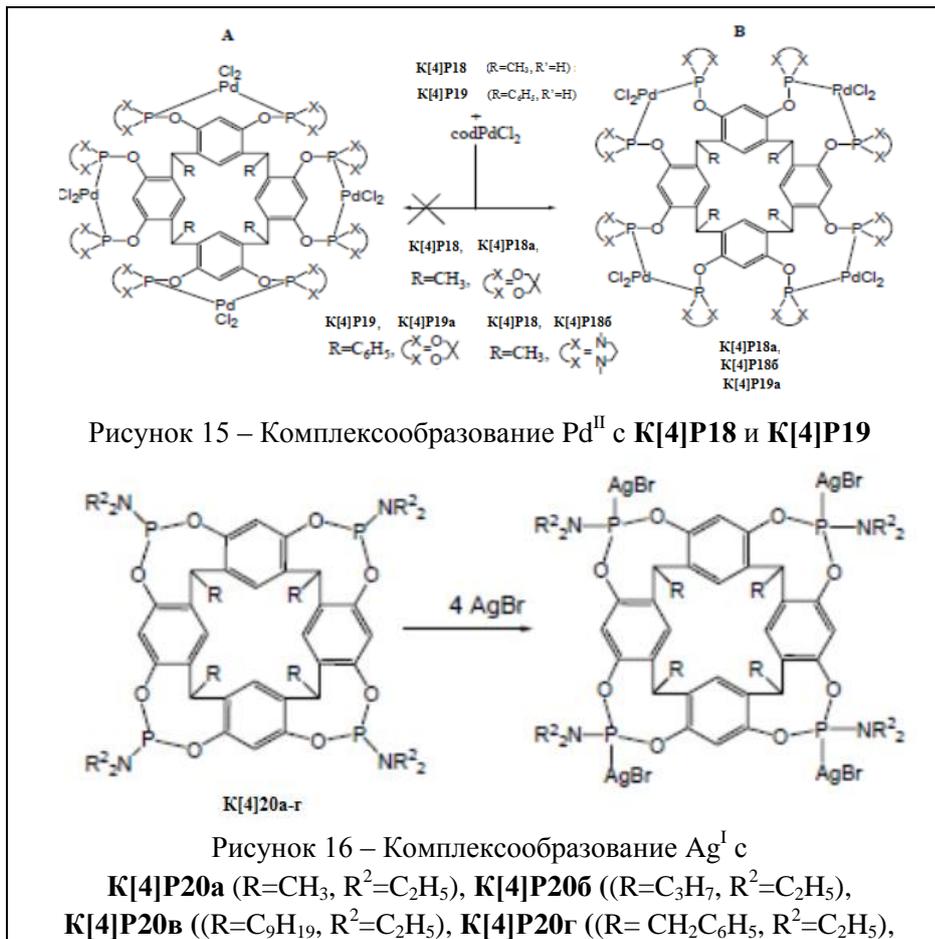


Рисунок 15 – Комплексообразование Pd^{II} с **K[4]P18** и **K[4]P19**

Рисунок 16 – Комплексообразование Ag^{I} с

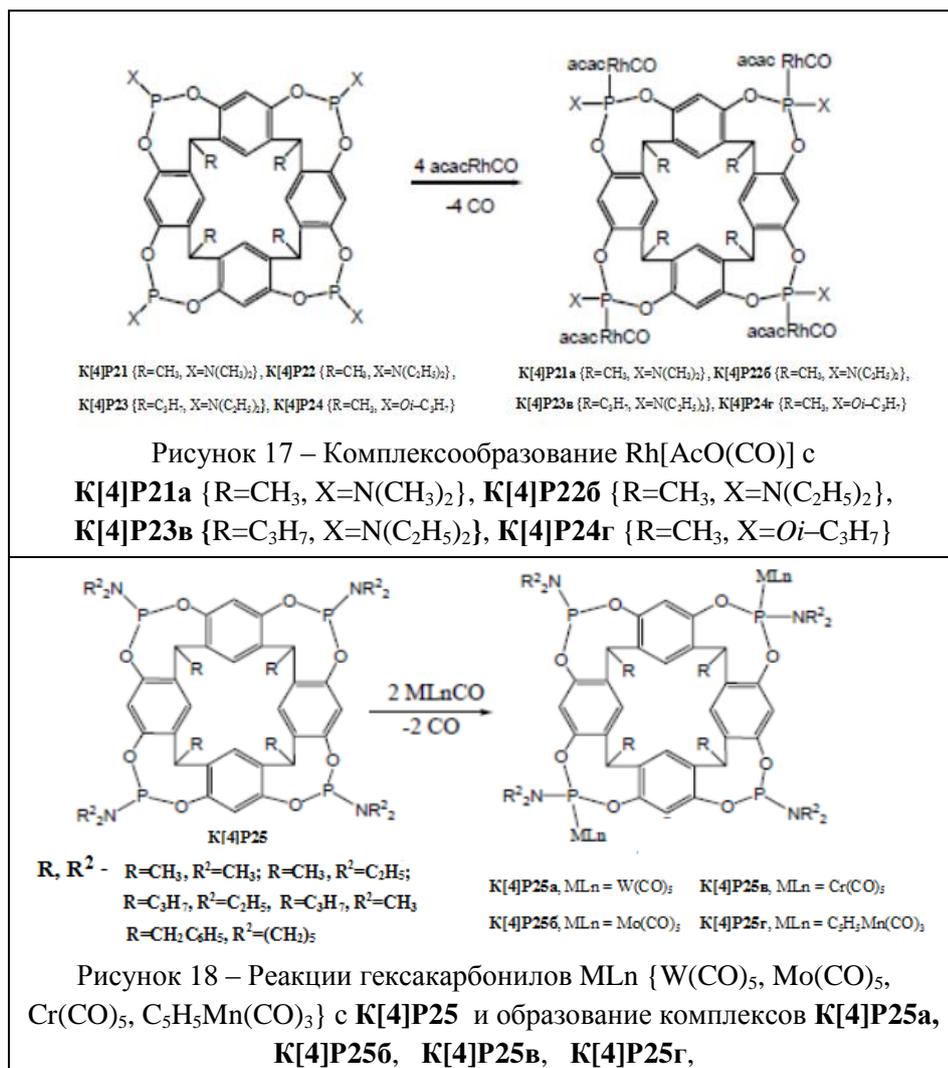
K[4]P20a ($\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{C}_2\text{H}_5$), **K[4]P206** ($\text{R}=\text{C}_3\text{H}_7$, $\text{R}^2=\text{C}_2\text{H}_5$),
K[4]P20b ($\text{R}=\text{C}_9\text{H}_{19}$, $\text{R}^2=\text{C}_2\text{H}_5$), **K[4]P20g** ($\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2=\text{C}_2\text{H}_5$),

комплексы типа *кавитандов*. В частности, с AgBr образуется комплекс анионного типа за счет акцептирования Br^- в полости макроцикла (рисунок 16).

Широкий круг октафосфофункционализованных **K[4]P** и P^{III} -кавитандов с различными группами получен в работах [54-57]. Свойства ряда соединений переходных металлов были испытаны в реакциях с **K[4]P18**, **K[4]P19**

Однако данные спектроскопии ЯМР ^{31}P указывают, что синтезированные комплексы являются металлофосфокавитандами, в которых атомы палладия координированы атомами фосфора дигетерофосфинановых циклов, расположенных на соседних бензольных кольцах резорциновой матрицы – структура В (рисунок 15).

Амидофосфитокавитанды **K[4]20a-g** образуют с галогенидами Ag^{I} или Cu^{II} тетраядерные



В случае объемного ацетат-карбонильного комплекса Rh^I[AcO(CO)] внедрение в молекулу P^{III}-кавитандов или амидофосфитокавитандов четырех объемных металлофрагментов приводит к искажению макроциклического остова кавитанда, *потере симметричности* молекулы и образованию структур с разными конформациями фосфоциновых циклов, что проявляется в спектрах ЯМР³¹P (рисунок 17) в виде нескольких резонансных сигналов ³¹P.

Однако в реакции гексакарбониллов – M(CO)₆ (Cr, Mo, W) и C₅H₅Mn(CO)₃ с амидофосфитокавитандом **К[4]P25** с использованием двукратного избытка комплексообразователя и длительном нагревании или фотохимической активации реакционной смеси получены *симметричные* биядерные комплексы с выходами ~56–79% (рисунок 18). По данным ЯМР³¹P в комплексах имеется по два диагонально расположенных металлофрагмента, в результате чего *симметричность* молекулярного остова кавитанда сохраняется.

В случае реакций Fe(CO)₅, Cr(CO)₆, Mo(CO)₆ с амидофосфитокавитандами **К[4]P26** {R=C₂H₅, X=N(C₂H₅)₂}, **К[4]P27** {R=C₃H₇, X=N(C₂H₅)₂}, **К[4]P28** {R=C₅H₁₁, X=N(C₂H₅)₂}, **К[4]P29** {R=CH₃, X=O-i-C₃H₇} происходит образование тетраядерных комплексов **К[4]P26** {R=C₂H₅, X=N(C₂H₅)₂, ML_n=Fe(CO)₄}, **К[4]P27б** {R=C₃H₇, X=N(C₂H₅)₂, ML_n=Fe(CO)₄}, **К[4]P28в** {R=C₅H₁₁, X=N(C₂H₅)₂, ML_n=Fe(CO)₄}, **К[4]P29г** {R=CH₃, X=O-i-C₃H₇, ML_n=Cr(CO)₅}, **К[4]P29д** {R=CH₃, X=O-i-C₃H₇, ML_n=Mo(CO)₅} (рисунок 19) Разница в региоселективности комплексообразования гекса- и пентакарбонилами переходных металлов амидофосфитов авторы объясняют различным объемом и геометрией комплексообразователей. Аналогично происходит взаимодействие P^{III}-кавитандов с гексакарбонилами молибдена и хрома. Следует отметить, что длительность реакций комплексообразования составляла от 15 до 40 часов.

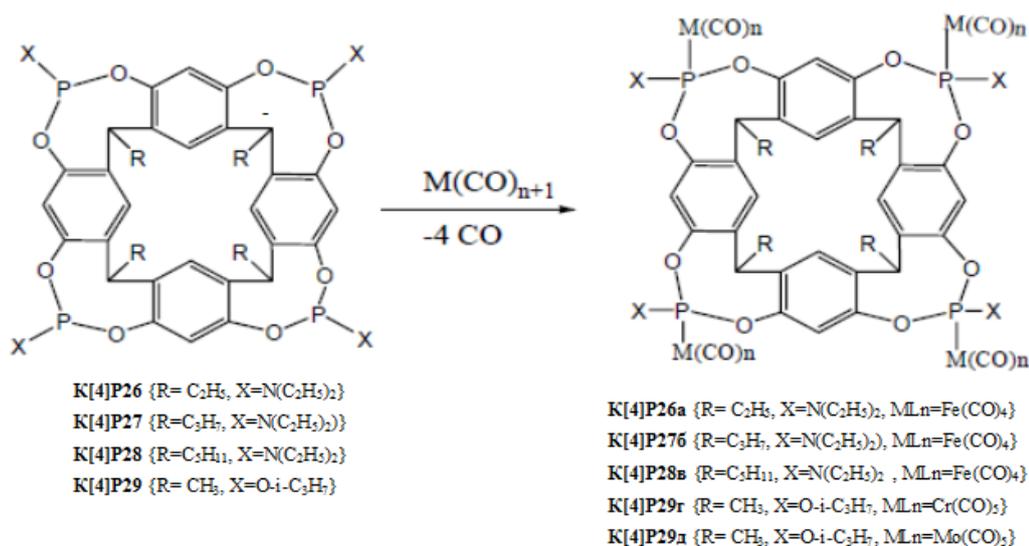


Рисунок 19 – Комплексообразование $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ с **K[4]P26** и **K[4]P27**

Таким образом, относительная конформационная стабильность, пространственно-организованная жестко закрепленная структура молекулы **K[4]P**, предорганизация донорных центров, а также возможность введения дополнительных нуклеофильных центров делает каликсрезорциновую платформу перспективной для комплексообразования. и создания различных функциональных соединений, в том числе с ионами металлов.

1.1.2. Структура, свойства и лигандные возможности краун-эфиров

Краун-эфир (**CR**) относят к числу простейших макро(гетеро)циклов двумерной организации, содержащих полидентатную систему эфирных атомов кислорода и связанных между собой мостиками (спейсерами), условно подразделяющимися на гибкие — метиленовые группы $[-(\text{CH}_2)_n-]$ (см. рисунок 1a) и жесткие — ароматические фрагменты $[-(\text{C}_6\text{H}_4)_n-]$ (см. рисунок 1b). Синтез первых представителей **CR** впервые осуществил *Pedersen* в 1963-1967 гг. [58]. Синтезированы также краун-соединения, содержащие помимо атомов кислорода в краун-кольце в качестве донорных, атомы азота, фосфора, серы и т.д., чему посвящены многие работы второй половины 20-го и начала 21-го веков, например [59-60, 13-16].

Мы ограничимся рассмотрением *O*-содержащих **CR**, дибензозамещенных **CR**, а также производных дибензозамещенных **CR**, содержащих в фениленовых группах, экзоциклические азот- или фосфорсодержащие группы. Следует отметить, что из **CR** наиболее недорогими, коммерчески и промышленно доступными являются **18CR6** и **DB18CR6** (см. рисунки 1a, 1b); их использование значительно удешевляет стоимость процессов, где используются они сами или соединения на их основе.

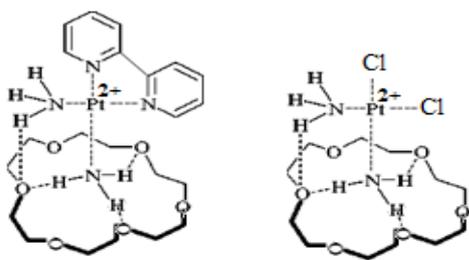


Рисунок 20 – Организация и характер связей в амминных и аминных комплексах платины(II) с **18CR6**

В реакциях **CR** ведут себя аналогично природным ионофорам [17], для которых образование комплексов обусловлено кооперативным эффектом электростатических взаимодействий и межмолекулярных водородных связей. Например, Pt^{II} взаимодействует с краун-кольцом через атом азота молекул аммиака или амина в комплексах Pt^{II} с **18CR6** [61] (рисунок 20).

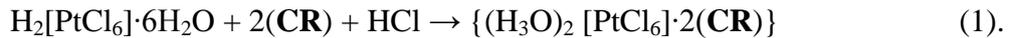
Таким образом, **CR** являются жесткими основаниями *Lewis*, и в реакциях отдают предпочтение жестким кислотам *Lewis*. Эта тенденция может сохраняться в случае использования промежуточной кислоты. Например, в [62-63] показано, что взаимодействие **18CR6** и **DB18CR6** с $K_2[PtCl_6]$ и $Na_2[PtCl_6]$ осуществляется с образованием ионных соединений, где выход и состав продуктов представляет собой сложную зависимость от конформационной гибкости **CR**, мольного соотношения исходных реагентов, радиуса катионов (K^I и Na^I) и природы используемых растворителей.

C.J. Pedersen [58] сформулировал простое правило для оценки устойчивости комплексов: геометрическое соответствие размеров катиона и полости **CR**. Но это условие срабатывает не всегда. Например, **18CR6** образует комплексы с Na^I , размер которого меньше образуемой **CR** полости [62]. Основная причина многообразия образуемых одним **CR** разных по составу и строению соединений является его конформационная гибкость [13]. Введение спейсера, например, одного или двух ароматических фрагментов $[-(C_6H_4)_n-]$ уменьшает гибкость молекулы **CR** и приводит к большей жесткости макроцикла. Поэтому в молекулах бензамещенных **CR** уменьшается число возможных конформеров в растворе и, как следствие, наблюдаются проблемы либо с образованием соединений в растворе, либо с их выделением в твердую фазу. Данный факт, в частности, отмечен при изучении экстракции металлов с участием **DB18CR6**, дицикло-18-краун-6 (**DCH18CR6**) [12, 64-65].

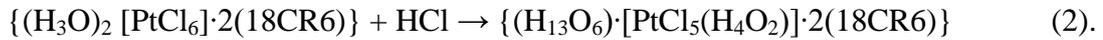
В [66] отмечено, что введение заместителей в бензольные кольца (*ди-трет-бутил-DB18CR6*, *добензил-DB18CR6*) способствует усилению липофильности **CR** и его комплекса, что усиливает прочность образуемых соединений. Менее значительная прочность отмечается также для комплексов Fe^{III} в присутствии **DB18CR6** по сравнению с **18CR6** при изучении межфазного переноса ионов [67].

Соединения ионов металлов с **CR** получают обычно в результате взаимодействия реагентов при комнатной температуре или кипячении с обратным холодильником в среде специально подобранных растворителей. Для процессов наблюдается значительная зависимость состава и строения продуктов от используемых растворителей.

В [68] изучены условия взаимодействий водного раствора $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с **CR** (15CR5, 18CR6, DCH18CR6). С добавлением небольших количеств HCl образуются продукты состава:



Образование сложного продукта, содержащего гидратированный протон $(\text{H}_{13}\text{O}_6)^+$ наблюдается при усилении кислотности среды (на примере **18CR6**):



Однако продукт нестабилен и с течением времени гидратированный протонный комплекс переходит в соединение, не содержащее гидратированные протоны, а только молекулы воды:



Образование всех вышеперечисленных соединений регулируется кислотностью среды с помощью добавления HCl , выступающей в качестве среды.

Интересное строение имеет оранжевый комплекс элементного состава $\{(\text{H}_{13}\text{O}_6)[\text{PtCl}_5(\text{H}_4\text{O}_2)] \cdot 2(18\text{CR6})\}$. В элементарной ячейке гидратированный анион пентахлористоплатиновой кислоты $[\text{PtCl}_5(\text{H}_4\text{O}_2)]^-$ связан через систему водородных связей с молекулами **18CR6** и гидратированным протоном $(\text{H}_{13}\text{O}_6)^+$. Последний в свою очередь окружен молекулами **18CR6** и связывается с ними через систему водородных связей.

Исследования комплексообразования **CR** с ионами МПГ в основном связано с процессами экстракции, сорбции или молекулярного распознавания. Так, авторы работы [69], изучая процессы экстракции, отмечают, что использование солянокислого раствора **DCH18CR6** в присутствии ионов Au^{III} в дихлорэтане $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, способствует образованию продуктов состава $[\text{DCH18CR6} \cdot \text{H}_3\text{O}]^+[\text{AuCl}_4]^-$. Усиление кислотности среды до 10М HCl в присутствии ионов Pt^{IV} приводит к продуктам с составом $[\text{DCH18CR6} \cdot \text{H}_3\text{O}]_2^+[\text{PtCl}_6]^{2-}$. Соединения Pd^{II} или Ag^{I} выделяют в виде $[\text{DCH18CR6} \cdot \text{H}_3\text{O}]_2^+[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ или $[\text{DCH18CR6} \cdot \text{H}_3\text{O}]^+[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$ при добавлении роданида KSCN .

В [64] изучалась и сравнивалась экстракция Pd^{II} , Pt^{IV} , Ir^{IV} с участием **DB18CR6** и **DCH18CR6**. Отмечены низкие коэффициенты экстракции для Pd^{II} , Pt^{IV} ($<0,01$), для Ir^{IV} ($0,086 \div 0,14$) при $C_{\text{HCl}} = 3 \div 9$ М в хлороформе и для Pt^{IV} ($0,081 \div 0,23$), Pd^{II} ($0,044 \div 0,29$), Ir^{IV} ($0,58 \div 0,57$) при $C_{\text{HCl}} = 3 \div 9$ М в дихлорэтане при использовании **DB18CR6**. Увеличение коэффициентов экстракции наблюдается при использовании **DCH18CR6** для Pt^{IV} (до 13.000) и Ir^{IV} (до 5.1) при $C_{\text{HCl}} = 3 \div 9$ М в дихлорэтане Коэффициенты экстракции увеличиваются также в присутствии KNCS и **DCH18CR6** для Ir^{IV} и в присутствии хлорной воды и **DCH18CR6** для Pd^{II} соответственно до 81 и 4.5 при $C_{\text{HCl}} = 3$ М, до 40 и 17.5 при $C_{\text{HCl}} = 7$ М, до 4.8 и 5.1 при $C_{\text{HCl}} = 9$ М, что связывают с образованием ионных пар, например, $[\text{DCH18CR6} \cdot \text{K}]_2^+[\text{Ir}(\text{NCS})_4]^{2-}$.

Свойства неводных растворителей значительно влияют на процессы взаимодействия катионов и нейтральных молекул с **CR**. В [70] подробно обсуждается возможность образования

соединений **CR** с молекулами различных растворителей. В частности, **CR** связываются с ацетонитрилом (MeCN), нитрометаном (MeNO₂), хлороформом (CHCl₃), водой (H₂O) за счет групп, способных образовывать водородные связи, о чем свидетельствуют характерные изменения в ИКС. В продуктах с MeCN и MeNO₂ атомы водорода метильной группы направлены внутрь полости макроцикла, но разориентированы по отношению к атомам кислорода, входящих в состав **CR**. Отмечается, что взаимодействие в этих продуктах представляет комбинацию водородных связей и электростатического взаимодействия. Для соединений с молекулами H₂O характерно образование кооперативных водородных связей [71].

Стехиометрический состав продуктов с молекулами растворителей в кристаллическом состоянии и в растворе отличается. Например, **18CR6** с MeCN образует в кристалле продукты состава (1:2), но в растворе – (1:1), что объясняется разными конформациями **CR** в кристалле и в растворе [70]. Таким образом, природа специфических взаимодействий **CR** с молекулами растворителя сложнее, чем обычная водородная связь или диполь–дипольное взаимодействие, и индивидуальна для каждой пары частиц. *Поэтому при участиях в процессе третьего компонента будет наблюдаться сложная зависимость всего процесса от ее участников и условий процесса.*

Взаимодействие галогенидов металлов с **CR** в неводных средах протекает по принципу *основание/кислота Lewis*, однако для безводных галогенидов переходных металлов состава MX_{4+n} (n=0÷2, X=Cl) наблюдается общая тенденция к раскрытию и расщеплению части молекул полиэфира. Следует отметить, что аналогичная картина наблюдается и для безводных галогенидов непереходных металлов состава MX_{4+n} (n=0÷2, X=Cl). В результате процесса в системе появляется вода, хлороводород, различные активные кислородсодержащие фрагменты распада **CR** и продукты их взаимодействий с апротонными органическими растворителями. Степень деструкция **CR** зависит от степени окисления иона металла. Работы в этом направлении прослеживаются с *последней четверти 20-го века*, например в [72-77]. Так, действие TaCl₅ на **15CR5** в сухом MeCN дает целый ряд ионных соединений, состав и строение которых зависит от условий проведения реакции [74]: [TaCl₂·C₈H₁₆O₅]⁺·[TaCl₆]⁻, [H₂Cl·(15CR5)₂]⁺·[TaCl₆]⁻, [H₂Cl·CH₃CN·(15CR5)]⁺·[TaCl₆]⁻. Один из продуктов расщепления краун-эфирного цикла можно отнести к линейным полиэфирам или подандам, с которым связывается ион металла, образуя σ-связи М-О (рисунок 21).

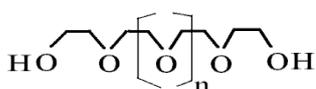


Рисунок 21 – Один из продуктов расщепления **CR** – поданд [77]

Причем, деструкция **15CR5** при действии соединений d-металлов TiCl₄ и MoCl₅ протекает глубже [75-76], конечными продуктами являются сложные смеси соединений неуставленного состава и также

оксихлориды, которые могут входить в катион или анион: $[\text{CTiO} \cdot 15\text{CR5}] \cdot [\text{TiCl}_5]$ и $[\text{AlCl}_2 \cdot 15\text{CR5}] \cdot [\text{MoOCl}_4]$.

Однако в протонном растворителе этаноле (EtOH) [78] в реакции между **18CR6** и TiCl_4 образуется сложный продукт состава $[(\text{TiCl}_3) \cdot (\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot (\text{EtOH})_2 \cdot (18\text{CR6})_2]$ и деструкции макроцикла не наблюдается. Атом титана не взаимодействует с атомами кислорода макроцикла напрямую. Очевидно, необходимым условием деструкции **CR** является использование кроме хлорида состава MX_{4+n} ($n=0 \div 2$, $\text{X}=\text{Cl}$) неводного растворителя без следов воды. Но в тетрагидрофуране (ТГФ) взаимодействия TiCl_4 с **18CR6** не наблюдается. Из раствора выделяются сольваты состава $(\text{TiCl}_4 \cdot \text{ТГФ})_2$, что объясняется высокой степенью ковалентности TiCl_4 , затрудняющей его ионизацию в растворителях донорного типа и близкой основностью ТГФ и полиэфира, не обеспечивающего изменения симметрии координационного многогранника в связи с объемной структурой.

В то же время в реакциях аквагалогенидов металлов с **CR**, а также при экстракции металлов из солянокислых растворов при помощи **CR** [5, 11, 12, 66, 68, 69, 72, 79-83] образуются анионные галогенидные комплексы металлов. Катионную часть аддуктов могут составлять ониевые комплексы **CR** или молекула **CR** образует связи с молекулами воды либо с подходящими по свойствам молекулами растворителей. Например, реакции аквахлоридов $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с **18CR6** в ацетоне (Me_2CO) приводит к сложным продуктам состава $\{[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ni}(\mu\text{-Cl}_2)\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} \cdot 18\text{CR6} \cdot 2\text{Cl}^-\}$ и $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \cdot [\text{CoCl}_4]^{2-} \cdot 18\text{CR6} \cdot \text{Me}_2\text{CO}\}$ [83].

Однако хлорид палладия с **18CR6** в солянокислом растворе ТГФ образует биядерный комплекс $\{[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-} \cdot 2[(\text{H}_3\text{O})(18\text{CR6})]^+\}$ [80]. Взаимодействие FeCl_3 или InCl_3 с **18CR6** в среде водного ТГФ протекает как реакция гидролиза. Результатом является образование продуктов, где роль «гостя» играет ион гидроксония $[(\text{H}_3\text{O})(18\text{CR6})]^+ \cdot [\text{FeCl}_4]^-$ и $[(\text{H}_3\text{O})(18\text{CR6})]^+ \cdot [\text{InCl}_4]^-$ [80]. Аналогично в [82] отмечается образование комплекса состава $[(\text{H}_3\text{O})(18\text{CR6})]^+ \cdot [\text{FeCl}_4]^-$. Комплексы с ионом гидроксония состава $[(\text{H}_3\text{O})(18\text{CR6})]^+ \cdot [\text{MnCl}_4]^-$ и $[(\text{H}_3\text{O})(18\text{CR6})]^+ \cdot [\text{ZnCl}_4]^-$ отмечены в [80]. В то же время в [81] отмечается образование комплекса $[\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 18\text{CR6}]$.

Ранее, в [68, 69] отмечено образование комплексов иона гидроксония с молекулами **CR** различного состава, в которых Pt^{IV} и Au^{III} входят в состав в виде ацидокомплексов $[\text{AuCl}_4]^-$ и $[\text{PtCl}_6]^-$. Ионы Pd^{II} и Ag^{I} выделены в виде ацидокомплексов $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$ и $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ в составе комплексных соединений, в которых катионную часть представляет комплекс иона гидроксония с **18CR6**.

Лигандные свойства краун-эфиров находят широкое применение в экстракции и сорбции ионов металлов. Например, в [84] исследуются экстакионные и сорбционные свойства ряда галогенпроизводных бензо- и дибензокраун-эфиров **B12CR4** и **DB18CR6** (рисунок 22), содержащих в фениленовых фрагментах атомы брома или иода, по отношению к ряду ионов

металлов (Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, In, La, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Re, Sb, Sc, Si, Sn, Sr, Ti, V, Y, Zn, Zr;) из солянокислых растворов. При этом исследуется механизм образования комплексов. Установлено, что введение атомов брома в **DB18CR6** приводит к резкому

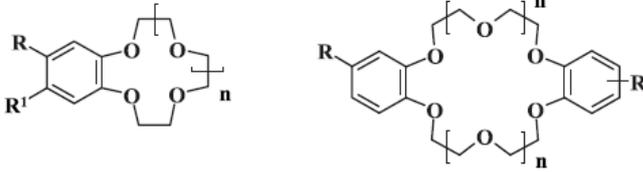


Рисунок 22 – Галогенпроизводные **B12CR4**: а) $R=Br, R^1=H, n=1, 2$; б) $R=R^1=H, n=2, 3$; в) $R=Br, R^1=H, n=2$; д) $R=R^1=Br, n=2$; е) $R=Br, R^1=H, n=3$; галогенпроизводные **DB18CR6**: а1) $R=H, n=1$; б1) $R=Br, n=1$; в1) $R=H, n=2$; д1) $R=Br, n=2$; е1) $R=I, n=2$ [84]; краун-эфиры b1, d1, e1 – смесь *цис*- и *транс*-изомеров

увеличению сорбционных свойств **DB18CR6** при извлечении ряда элементов из солянокислых водных растворов, особенно Au, Ga, Sb, Fe, Sn, Mo, образующих в растворе металло- кислоты, что указывает на анионообменный механизм выделения (рисунок 23) бромпроизводными **DB18CR6**.

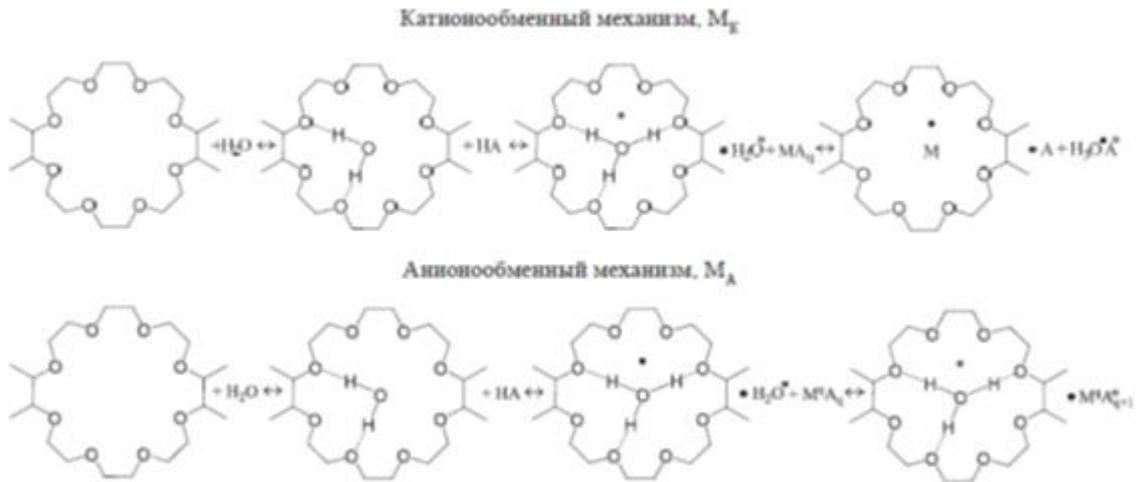


Рисунок 23 – Механизм выделения элементов краун-эфирами из кислых водных растворов (M-элемент, A-анион, q-заряд) [84]

На начальных стадиях процесса **CR** гидратируется и молекула воды располагается в полости **CR**. В присутствие сильных кислот ион гидроксония вытесняет воду с образованием устойчивого аддукта, стабилизированного водородными связями [12]. Неорганические катионы, способные к вытеснению иона гидроксония из полости **CR** формируют комплексы типа «гость-хозяин» и переходят из водной в органическую фазу по катионообменному механизму (рисунок 23). Элементы, образующие в растворах минеральных кислот ацидокомплексы, входят в анионную часть комплекса краун-эфира с ионом гидроксония и выделяются по анионообменному механизму. Аналогичные процессы протекают и в присутствие ряда изомеров **DCH18CR6** [12].

Большое внимание уделяется проблемам извлечения с помощью краун-эфиров радиоактивных цезия и стронция [85-86].

Использование бензо- или дибензокраун-эфиров с введенными в фениленовые фрагменты функциональных групп, таких как азотсодержащие или фосфорсодержащие фраг-

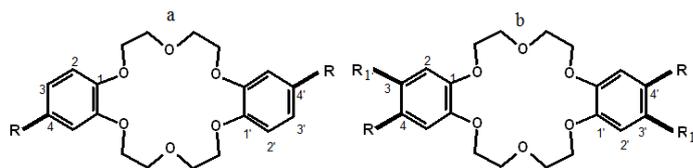


Рисунок 24 – Структурные формулы *cis*-**CR**: **CR1** {R= NO₂},
CR2 {R=NH₂}, **CR3** {R= [N=C(H)PhOH]};
 (b) **CR4** {R, R₁= CH₂P(O)Ph₂}

менты (рисунок 24), обусловлено возможностью дифференцирования донорных центров с использованием принципа жесткости/мягкости иона металла и созданием дополнительных возможностей для получения новых соединений. Работы в этом направлении прослеживаются с последней четверти 20-го века. В этом аспекте показательны сведения, приведенные в [87, 88], где исследовались процессы взаимодействия галогенидов и перхлоратов меди(II) и кобальта(II) с N- и P-функционализированными производными **CR**. В [88] показано что комплексообразование солей CuX₂ и CoX₂ (X = Cl⁻, Br⁻, ClO₄⁻) с **CR1-CR3** подчиняется принципу жестких и мягких кислот и оснований. В ряду функциональных групп, разных по электронным характеристикам, для **CR1-CR3**, прослеживается градация, которая определяется их донорно- акцепторными свойствами. Нитрогруппы в **CR1**, обладая сильными акцепторными свойствами, в процессе участвуют, но продукты реакции существуют только в растворе, что указывает в этом случае на слабые лигандные свойства нитрогрупп. Но реакции ионизации и аутокомплексообразования прослеживаются по данным ЭСП: наблюдается интенсивная п.п. в области 670-590 нм, характерная для [CoCl₄]²⁻. Подобная картина наблюдается и в ЭСП растворов солей Cu^{II} с **CR1**.

Фрагмент N=C(H)-Ph-OH в **CR3** участвует в реакции посредством азометиновой группы. При этом краун-эфирное кольцо способствует реакциям ионизации и аутокомплексообразования CoCl₂. В результате в растворе появляются [CoCl₄]²⁻ в виде ацидолигандов, на присутствие которых указывает то, что в изучаемых средах салицилиденаминовый заместитель не проявляет в полной мере кислотных и комплексообразующих свойств. Стерические затруднения в виде макроцикла не позволяют образовать комплексы с обоими салицилиденаминовыми заместителями.

Группа -NH₂ в **CR2** участвует в комплексообразовании с солями Cu^{II} и Co^{II} посредством обеих функциональных групп. Продукты реакции выделены в твердом виде. Таким образом, лучшими лигандными свойствами по отношению к Co^{II} обладает лиганд **CR2**.

Перхлорат кобальта (II) реагирует с **CR1-CR3** с образованием комплексов, в которых ион металла входит в полость макроциклов, а с салицилиденаминовыми заместителями связей не образуют. Авторы объясняют это слабой связью перхлорат-иона с центральным атомом в исходной соли. Следует отметить, что в протонных (EtOH) и апротонных (CHCl₃, MeNO₂) средах для реакций Cu^{II} и Co^{II} характерно участие мягких донорных центров.

менты (рисунок 24), обусловлено возможностью дифференцирования донорных центров с использованием принципа жесткости/мягкости иона металла и созданием дополнительных возможностей для по-

Изучение комплексообразующих свойств **CR4**, модифицированного группами $\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ с CoCl_2 и основными галогенидами (KCl , KI , KNCS), позволило выявить ухудшение дифференциального действия полиэфира по сравнению с **DB18CR6** [87]. Однако расположение дифенилфосфинилметильных групп благоприятно для образования биядерных комплексов хелатной структуры с ионами переходных металлов. В практических целях подобные лиганды могут быть полезными для одновременного транспорта катионов щелочных и переходных металлов из водной в органическую фазу.

Фосфинсодержащие группы обычно вводятся в **CR** путем введения комплексов с фосфинсодержащими лигандами. В [89] при изучении комплексообразования используется бензокраун-эфир, в молекулу которого фосфинсодержащие группы вводятся в виде комплекса Pt^{II} или Pd^{II} с фосфинсодержащими группами. В [13] отмечено, что введение amino- и нитрогрупп в **DB18CR6** приводит к изменению комплексообразующих свойств лиганда. Так, в соответствующих комплексах натрия и калия [$\text{MX} \cdot (\text{транс-динитро DB18CR6})$] и [$\text{MX} \cdot (\text{транс-диамино DB18K6})$] (X -анион) наблюдается существенное влияние на конформацию лиганда природы атома металла, ацидолигандов и заместителя в фениленовом кольце. Константы устойчивости этих комплексов изменяются в ряду $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Rb}^+$. Введение NH_2 -группы приводит к увеличению устойчивости комплексов для всех трех ионов, тогда как NO_2 -группа заметно уменьшает устойчивость комплексов, что объясняется различной донорно-акцепторной природой этих заместителей – электродонор $-\text{NH}_2$ и электроакцептор $[\text{NO}_2]^-$. При этом влияние природы катиона на устойчивость комплексов в большей степени проявляется в случае более стабильных аминопроизводных.

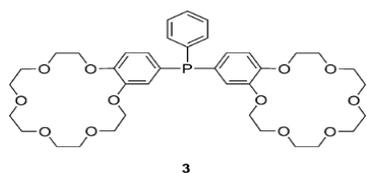


Рисунок 25 – Структурная формула фосфана **18CR6**

В [90] представлено изучение комплексообразования фосфанов **18CR6** (рисунок 25) с PtCl_2 , PdCl_2 и BH_3 . Фосфаны состава $\text{PAr} \cdot \text{Ph}_2$ и $\text{PAr} \cdot 2\text{R}$, где $\text{Ar} = 3,4\text{-}(18\text{-краун-6})\text{-phenyl}$; $\text{R} = \text{Me}$ или Ph , получены из PCl_2Ph_2 и $\text{Ar} \cdot \text{Li}$.

Спектроскопические данные свидетельствуют, что фосфаны имеют сходные электронные свойства и стерически аналогичны с соответствующими фенилфосфановыми лигандами PPh_2Me и PPh_3 . Данные соединения перспективны как катализаторы сочетания фенилтрихлорстаннанов и арилиодидов в воде (реакция Стилле).

Таким образом, значительную роль в процессах взаимодействия ионов металлов с **CR** играют эффекты среды вследствие существования взаимодействий молекул растворителя как с молекулами «хозяина» и «гостя», так и последних друг с другом. При этом к конформационной перестройке краун-лигандов при комплексообразовании приводит не только комплексообразование, но и замена в комплексах анионов или молекул сольватированных растворителей [13].

Значительное количество работ посвящено исследованиям функциональных свойств **CR** и комплексов [91]. Так, **CR** обладают синергетическим биологическим и фармакологическим потенциалом, включая в себя противоопухолевое, антимикробное, противовоспалительное действие и доставку лекарств. При этом функциональность соединений с введенными дополнительно донорными центрами может быть значительно расширена [92].

Интересным фактом является высокая антимикробная активность **DB18CR6** и его производных против грамотрицательной *E. Coli*; ди-*m-rem*-бутилдибензо- и дициклогексано-18-краун-6, показали хорошую активность против грамположительных штаммов: *B. subtilis*, *Streptococcus faecalis*, *Staphylococcus aureus* и *Micrococcus lysodeikticus* [93, 94]. Антибактериальную активность **CR** связывают с их ионофорной способностью. В результате воздействия **CR** происходит нарушения в потоке ионов, направленных в клетку или из нее, что воспринимается бактериями, очень чувствительными к этому эффекту, особенно грамположительными. Установлено [95], что **CR** обладают выраженной ингибирующей активностью роста опухолевых клеток. Поиск противоопухолевых соединений для химиотерапии среди производных краун-эфиров и комплексов с ионами металлов наблюдается постоянно [96, 97].

Каталитическая активность **CR** значительно проявляется в процессах межфазного переноса, моделируя каталитическую активность дегидрогеназ и протеаз, при этом часто используются **CR**, содержащие каталитические группы на периферии [11, 98, 99]. Ведутся также работы по изучению каталитической активности комплексов **CR** [100].

1.2. Структура и свойства 5,7-диокси-4,6-динитро-бензофураксана

Молекулярная платформа на базе гетероцикла бензофураксана – удобный инструмент для моделирования реакций комплексообразования изучаемых соединений МПГ с рядом функциональных групп, для которых по ряду причин взаимодействие в макроциклическом лиганде не наблюдается (разрушение макроциклического лиганда и выделение масла или выделение трудноразделимых продуктов). С этой целью использован 5,7-диокси-4,6-динитро-бензофураксан-ион или диоксидинитробензофураксан-ион – $[\text{DODNBF}]^{2-}$ (рисунок 26).

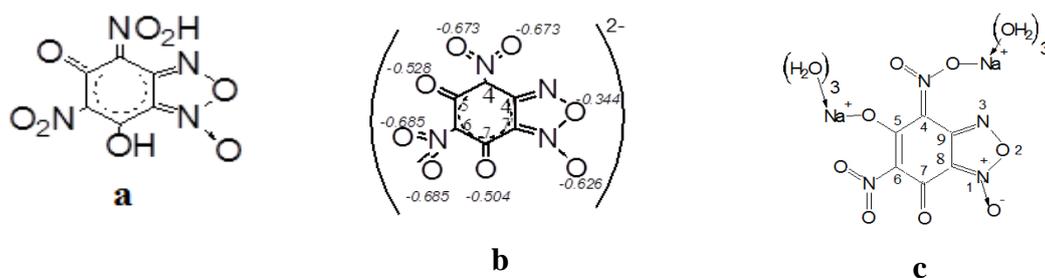


Рисунок 26 – Структурные формулы (а, с) и распределение зарядовой плотности (b): (а) $\text{H}_2[\text{DODNBF}]$; (b) в $[\text{DODNBF}]^{2-}$ -ионе; (с) $[\text{Na}_2\text{DODNBF} \cdot (\text{H}_2\text{O})_6]$ (по данным Л.М. Юсуповой и Е.И. Газизовой)

Изучение строения $\text{H}_2[\text{DODNBF}]$ [101] по данным элементного анализа, ИК-, ЯМР¹³C спектроскопии и квантово-химического моделирования («GAUSSIAN» 03) показали существование молекулы в форме, представленной на рисунке 26а.

Основные экспериментальные исследования по комплексообразующей способности иона $[\text{DODNBF}]^{2-}$ по отношению к ионам s-, p-, d-элементов опубликованы в [101-105]. Центрами координации в $[\text{DODNBF}]^{2-}$ могут служить атомы азота и кислорода в фуроксановом цикле, атомы кислорода в функциональных группах бензольного кольца. Высокая акцепторная способность нитрогрупп способствует диссоциации гидроксигрупп, увеличивая их донорную способность и содействуя более прочной связи атомов кислорода с катионом металла при координации. Рассчитаны частичные заряды на донорных атомах функциональными групп в $[\text{DODNBF}]^{2-}$ для прогноза координации M^{+n} (рисунок 26б). Наибольший отрицательный заряд несут атомы кислорода нитрогруппы в бензофуроксановой системе в положении 6 из-за взаимодействий с атомами кислорода в соседних положениях бензольного кольца. Но эта нитрогруппа вывернута из плоскости. Поэтому более вероятным становится комплексообразование M^{+n} с атомами кислорода нитрогруппы в положении 4 и кислорода в положении 5. Близкое расположение этих атомов может способствовать образованию хелатных структур. Атом кислорода N-оксидной группы удален от вышеназванных групп и поэтому участие этой группы в реакции возможно только в случае образования полимерных систем.

H_2DODNBF обладает низкой устойчивостью (т. пл. 106-108 °С) и высокой гигроскопичностью. Поэтому для изучения комплексообразования используют более устойчивую динатриевую соль диоксидинитробензофуроксана $\text{Na}_2\text{DODNBF} \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ или Na_2DODNBF с т.пл/т.разл. 290 °С (рисунок 26с). Одним из основных свойств Na_2DODNBF является способность к ионизации в водных растворах с образованием моно- и дианионов. Изучение кислотно-основных свойств [102] показало, что Na_2DODNBF является амфотерной ($pK_a = 11.9$, $pK_b = 11.4$, где K_a и K_b – константы ионизации кислоты и основания соответственно).

Для синтеза комплексов использовался метод замещения Na^1 на катион металла соответствующей неорганической соли. Na_2DODNBF растворяли в воде, нагревая до 60 °С. Соль s-или d-элемента растворяли отдельно в воде, подкисленной уксусной кислотой (AcOH), поскольку подкисление способствует увеличению выхода продукта. Образование металлокомплексов (изменение окраски) протекает быстро (~15 мин) при температурах 60-70 °С (в зависимости от выбранной соли). Далее все соли подвергались изотермическому испарению при комнатной температуре до выпадения осадков. В таблице 1 представлены результаты исследований по выявлению оптимальных условий синтеза комплексов ионов s-, d-элементов с $[\text{DODNBF}]^{2-}$ ионом.

Таблица 1 – Подбор оптимальных условий синтеза соединений s- и d-элементов с ионом $[\text{DODNBF}]^{2-}$ по данным Е.И. Газизовой, Л.М. Юсуповой [101]

Соль	Исходная соль: Na_2DODNBF	C_{AcOH} в H_2O , М	Время выпадения продукта (час), цвет, внешний вид продукта, выход (%)	$T_{\text{всп}}$, °С
Li_2CO_3	1: 5	1.5	48, оранж., мелкодиспер., 80	243
Cs_2CO_3	1: 3	0	2, оранж., крист., 91.	298
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	1:2.5	1.5	24, оранж., крист., 55	304
SrCO_3	1:3	1.5	48, оранж., крист., 73	278
BaCO_3	1:3	1.5	24, оранж., крист., 70	262
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1:1	0	72, черн., мелкодисп., 91	225
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1:4	1.5	48, красн., крист., 74	205
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1:3	1.0	24, коричн., крист., 74	230
ZnSO_4	1:2.5	1.5	48, желт., мелкодисп., 76	210
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1:2.5	1.5	24, желт., крист., 82	243

Согласно данным таблицы 1 вне зависимости от стехиометрического соотношения реагентов в изучаемых пределах 1:1÷1:5, исходные вещества взаимодействуют друг с другом в соотношении 1: 1. Образования соединений иного состава не наблюдается.

Наибольшее время выпадения осадка наблюдается при образовании комплекса Fe^{II} – 72ч. Из соединений 3d-элементов только комплекс Fe^{II} образуется с высоким выходом (91%) без подкисления при соотношении 1: 1. Для s-элементов высокий выход (без подкисления) наблюдался для комплекса Cs^{I} , однако требуется избыток лиганда. Остальные комплексы s-, d-элементов получены при 2÷5-кратном избытке Na_2DODNBF , очевидно необходимым для смещения равновесия в сторону образования металлокомплексов и подкислением с выходами от 50 % до 80%. Образующие комплексы термически устойчивы, имея т.пл/т.разл ~ 200-300°С. Причем соединения s-элементов термически более устойчивы. Для части из синтезированных соединений удалось вырастить монокристаллы и охарактеризовать по данным РСА. Так, координационная структура $\text{NaHDODNBF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ {элементный состав – $[\text{NaHC}_6\text{N}_4\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})]$ }, представляет искаженный октаэдр, где один Na^{I} координирует три иона $[\text{DODNBF}]^{2-}$, а ион $[\text{DODNBF}]^{2-}$ – три катиона Na^{I} . Катион Na^{I} связывается с тремя $[\text{DODNBF}]^{2-}$ ионами через атомы кислорода нитрогрупп.

$\text{NaHDODNBF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ образуется при действии на Na_2DODNBF сильных минеральных кислот:

$$\text{Na}_2\text{DODNBF} + \text{HX} = \text{NaHDODNBF} \downarrow + \text{NaX}, \text{ где } \text{X} = \text{HCl}, \text{H}_2\text{SO}_4 \quad (4).$$

Очевидно, при образовании NaHDODNBF из Na_2DODNBF { по элементному составу – $[\text{Na}_2\text{C}_6\text{N}_4\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})_6]$ } путем протонирования минеральной кислотой замещается один из катионов Na^{I} . Следовательно, структура Na_2DODNBF , подвергающегося протонированию близка к строению NaHDODNBF , поскольку одной из особенностей реакции (ур. 4) является количественный выход NaCl либо NaHSO_4 . В этом случае можно провести аналогию с неорганическими солями и принять NaHDODNBF за кислотную соль Na_2DODNBF .

В комплексах s-элементов II группы также наблюдаются структуры, полимерносвязанные с помощью координационной воды. В частности, в SrDODNBF {по элементному составу – $[\text{SrC}_6\text{N}_4\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ } Sr^{II} координирует три иона $[\text{DODNBF}]^{2-}$, а ион $[\text{DODNBF}]^{2-}$ – три катиона Sr^{II} . С первым ионом $[\text{DODNBF}]^{2-}$ ион Sr^{II} связывается через атом N фураксанового цикла и атом кислорода нитрогруппы, со вторым ионом $[\text{DODNBF}]^{2-}$ ион Sr^{II} связывается через атом кислорода оксигруппы и атом кислорода нитрогруппы, а с третьим ионом $[\text{DODNBF}]^{2-}$ ион Sr^{II} связывается через атом кислорода нитрогруппы. Также ион Sr^{II} координирует четыре молекулы воды. В октаэдрическом комплексе $[\text{CoDODNBF}(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ {по элементному составу – $[\text{CoC}_6\text{N}_4\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ } ион Co^{II} связан через атом кислорода нитрогруппы и через атом кислорода оксигруппы, образуя хелатный комплекс.

Отметим особенность всех исследованных методом PCA соединений: в независимой части кристаллов имеется большое число межмолекулярных коротких контактов, указывающих на наличие межмолекулярных водородных связей. *Очевидно, в веществах, имеющих близкий к исследованным методом PCA соединениям состав, а также одинаковые значения волновых чисел и форму полос поглощения в ИКС, это явление также должно наблюдаться.* По сравнению с соединениями s-элементов, имеющих полимерный состав, в комплексах d-элементов упаковка молекул мономерная, а слои между молекулами комплекса чаще всего заполнены гидратной (кристаллизационной) водой, а не координационно связанной.

Из сопоставительного анализа результатов ИКС и PCA [101] выделены основные типы структур, образуемых при координировании ряда катионов металла с донорными атомами иона $[\text{DODNBF}]^{2-}$ (таблица 2). *Очевидно, одинаковые или близкие значения волновых чисел и форма полос поглощения в ИКС для исследованных методом PCA комплексов и вновь синтезированных комплексов, будут указывать на одинаковый или близкий структурный тип.*

Таблица 2 – Структурные типы комплексов на основе иона $[\text{DODNBF}]^{2-}$ и ионов непереходных и переходных элементов по данным Е.И. Газизовой и Л.М. Юсуповой [101]

Комплексы	Частоты в ИКС, см^{-1}		
	1	2	
	$\nu(\text{OH})$	Колебания фураксанового цикла	Колебания нитрогрупп
H_2DODNBF	3400	1656, 1436, 1235, 1190, 1020, 973	1583, 1562, 1323, 1241, 864
ТИП 1: в координирование вовлечен один атом кислорода одной нитрогруппы (наблюдается смещение п.п. валентных колебаний одной нитрогруппы в сторону низких частот).			
NaHDODNBF (данные PCA)	3500–3200	1656, 1467, 1227, 1021, 973	1584, 1562, 1322, 1243

Продолжение табл. 2

1	2		
ТИП 2: в координацию вовлекается один атом кислорода одной нитрогруппы и атом кислорода оксигруппы (наблюдается смещение п.п. валентных колебаний одной нитрогруппы в сторону низких частот).			
$[\text{Na}_2\text{DODNBF}(\text{H}_2\text{O})_6]$	3640–3200	1641, 1466, 1217, 1165, 1029, 977	1597, 1563, 1323, 1265, 877
$[\text{Li}_2\text{DODNBF}(\text{H}_2\text{O})_6]$ (данные PCA)	3500–3300	1646, 1444, 1218, 1165, 1031, 978	1597, 1562, 1327, 1265, 879
$[\text{Cs}_2\text{DODNBF}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	3600–3200	1640, 1459, 1214, 1164, 1015, 972	1588, 1566, 1311, 1272, 871
ТИП 3: в координацию вовлечен том кислорода нитрогруппы и атом азота фуруксанового цикла (смещение п.п. валентных колебаний нитрогруппы в сторону низких частот и уменьшение интенсивности п.п., характеризующей деформационные колебания фуруксанового цикла).			
$[\text{CaDODNBF}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	3500–3200	1620, 1476, 1187, 1038, 983	1618, 1545, 1304, 1262, 884
$[\text{SrDODNBF}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (данные PCA)	3500–3200	1642, 1434, 1216сл, 1152, 1022, 974	1600, 1535, 1259, 1236, 877
ТИП 4: катион металла координирован с обоими атомами кислорода одной нитрогруппы с образованием мостиковой структуры (смещение п.п. в сторону низких частот и увеличение интенсивности п.п. валентных симметричных колебаний одной нитрогруппы)			
$[\text{BaDODNBF} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (данные PCA)	3550–3200	1642, 1458, 1212, 1158, 1030, 975	1598, 1571, 1326, 1294, 1291, 1281, 879
$[\text{ZnDODNBF} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	3600–3200	1640, 1434, 1214, 1162, 1013, 974	1595, 1567, 1321, 1262с, 871
$[\text{CdDODNBF}(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1,5}$ (данные PCA)	3500–3200	1643, 1433, 1214, 1163, 1011, 973	1594, 1565, 1319, 1260с, 869
$[\text{FeDODNBF}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{H}_2\text{O})$	3500–3300	1632, 1415, 1194, 1164, 1023, 961	1630, 1540, 1310, 1265с, 868
ТИП 5: в координацию вовлечен один из атомов кислорода одной из нитрогрупп (смещение п.п. валентных колебаний одной нитрогруппы в сторону низких частот и расщепление п.п. валентных симметричных колебаний одной нитрогруппы)			
$[\text{CoDODNBF}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	3600–3200	1659, 1474, 1197, 1197, 1174, 1026, 964, 1026	1658, 1550, 1313, 1275, 1270, 884
$[\text{NiDODNBF}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (данные PCA)	3550–3200	1660, 1442, 1196, 1171, 1026, 966	1658, 1549, 1311, 1289, 1272, 885

Автором [101] отмечается, что координация катионов s- и d-элементов с заполненными валентными оболочками (Zn, Cd) хорошо объясняется теорией жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО). По нашему мнению объяснение поведения ионов M^{II} семейства железа только с позиций концепции ЖМКО, является недостаточным. В частности, Fe^{II} образуют хелат, связываясь с атомами кислорода нитрогруппы в 4 положении: образование комплекса укладывается в классическую схему, поскольку Fe^{II} является промежуточной кислотой, а группу ($\text{Ar}-\text{NO}_2$) можно отнести условно к промежуточным основаниям [106]. Ni^{II} , являясь промежуточной кислотой, образует хелаты и связывается с промежуточным основанием: одним из атомов кислорода нитрогруппы в 4 положении и с жестким основанием – атомами кислорода

в 5 положении бензольного кольца. Комплекс Co^{II} по составу и строению аналогичен комплексу Ni^{II} , причем *авторы относят Co^{II} к жестким кислотам*, однако Co^{II} относится к промежуточным кислотам. *Поэтому одинаковый состав комплексов Ni^{II} и Co^{II} затруднительно объяснить только с позиций теории ЖМКО.*

Другим примером является то, что несмотря на различия в электронных характеристиках, вступающих в реакцию ионов металлов — s- или d-катионы либо d-катионы с незавершенными или завершенными d-оболочками — ион $[\text{DODNBF}]^{2-}$ образует с ними одинаковые пространственные формы. Например, с ионами Ba^{II} , Fe^{II} , Cd^{II} , Zn^{II} – ТИП 4 (таблица 2). В исследованиях авторов (таблица 1) можно проследить *влияние природы растворителя на процессы синтеза*, поскольку наблюдается увеличение выхода продукта при подкислении реакционной смеси, что объясняется подавлением процессов основного гидролиза в водной среде. Также прослеживается влияние аниона исходных солей на реакции обмена, что следует из данных по выходу продуктов (см. таблица 1). Формируя координационную сферу ионов s- и d-элементов, $[\text{DODNBF}]^{2-}$ ион вовлекает во взаимодействие дополнительные центры координации, например, молекулы воды. *Очевидно, для объяснения его лигандных свойств следует привлечь не только теорию ЖМКО.*

1.3. Особенности строения и свойства акватрихлорида родия

Родий является редким и рассеянным элементом. Встречается в природе в долях процентов в самородной платине и осмистом иридие; в редчайшем минерале родистом невьянските его содержание составляет до 11.3%. Сейчас родий вместе с другими платиновыми металлами добывают также из сульфидных медноникелевых руд. Его годовая добыча небольшая и составляет до 30 тысяч тонн в год. Высокая стоимость родия, обусловленная его редкостью и сложностью добычи, а также уникальные свойства, такие как исключительная отражательная способность, высокая коррозионная стойкость и значительные каталитические свойства, делают родий наравне с другими МПГ, уникальным. Для соединений родия наблюдается высокая каталитическая активность к большинству химических процессов, например, гидроформилирование, гидрирование, дегидрирование, полимеризация [107-115], отмечается высокая биологическая активность, например, противоопухолевая [116-118]. Для родия характерна кинетическая инертность его комплексов.

Традиционным стартовым реактивом при получении комплексных соединений в химии родия является акватрихлорид родия $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=3, 4$) — соединение **1**, химические свойства которого подробно описаны в ряде фундаментальных обзорных работ, например, в [119-123]. *В нашей работе соединение 1 является основным объектом исследований.* К настоящему времени установлено [124], что соединение **1** в твердом виде является смесью

полимеров состава $(\text{H}_3\text{O}) \cdot [\text{Rh}_n\text{Cl}_{3n+3} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (где $n=3,4$) и содержащих полиядерные хлорокомплексы, которые в разбавленных водных растворах разрушаются медленно. Образование указанных макромолекул рассматривается как результат присоединения координационно-ненасыщенных частиц RhCl_3 к комплексу $\text{H}_3[\text{RhCl}_6]$ с помощью мостиковых хлорид-ионов. На процессы замещения и лигандного обмена будет оказывать влияние полимерная структура соединения **1** [124]. Замещение мостиковых хлоридных лигандов кинетически затруднено и в результате замещению подвергаются только терминальные хлоридные лиганды, образуя ряд хлорогидроксикомплексов, в которых сохранились мостиковые хлоридные лиганды [125]. Однако подобного типа процессы замещения характерны для водных сред. В неводных средах (органических растворителях) превращения соединения **1**, включающие акватацию, депротонирование, реакции изомеризации и полимеризации и влияющие на выход целевого продукта, маловероятны.

Если реакции замещения для соединения **1** протекают в растворителях, то лимитирующей стадией процесса будет замещение хлорид-ионов и молекул воды, молекулами растворителя. Следовательно процессы будут определяться природой и свойствами используемого растворителя (протонный /апротонный, полярный /неполярный и т.п.) [126]. С усилением координирующей способности растворителя скорость лигандного обмена повышается. В [127] отмечено, что наивысшая скорость лигандного обмена характерна для комплексов 4d-элементов.

Процессы лигандного обмена будут также определяться электронными и структурными характеристиками замещаемых и входящих групп, для понимания которых важное значение имеет принцип взаимного влияния лигандов или транс- и цис-влияния. В соединении **1** замещение лигандов зависит от транс-лабилизующего действия хлорид-ионов и молекул воды, расположенных на одной координате $\text{Cl}^- - \text{Rh}^{\text{III}} - \text{H}_2\text{O}$. Замещение последующих хлорид-ионов или молекул воды будет зависеть от транс-лабилизующего действия новых координированных групп. Однако для лигандов, которые используются в работе, надо учесть следующие особенности. Все функциональные группы в составе **KP**, **CR**, иона $[\text{DODNBF}]^{2-}$ $\{-\text{PPh}_2, -\text{P}^+\text{Ph}_3\text{Br}^-, -\text{P}^+\text{Ph}_2\text{NEt}_2\text{Br}^-, -\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2, \text{NR}_3 (\text{R}=\text{H}, \text{Alk}, \text{Ar}), \text{R}-\text{NO}_2 (\text{R} = \text{Ar}), -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^-, \text{RO}^- (\text{R} = \text{H}, \text{Alk}, \text{Ar})\}$ изначально входят в объемные гетеро- или макрогетероциклические системы, которые будут изменять электронные и структурные характеристики этих групп. С другой точки зрения данные функциональные группы можно рассматривать и как лиганды, имеющие объемные заместители в виде каликсрезорциновой или краун-эфирной структуры, либо арильной группы. В этом случае большое влияние на характер реакций и процессы присоединения и/или замещения будет оказывать стерический фактор. В частности, одним из способов ускорения диссоциативного лигандного обмена для 18-электронных комплексов

является использование лигандов с большим стерическим объемом [128]. Отметим, что Rh^{III} занимает промежуточное положение между жесткими и мягкими кислотами [106].

Для Rh^{III} в соединении **1** координационное число равно шести, что отвечает октаэдрической конфигурации иона. Следует отметить, что октаэдрическая конфигурация Rh^{III} сохраняется и для большинства его комплексов с неорганическими, органическими и элементарными лигандами. Одним из факторов, способствующим стабилизации низкоспиновой (t_{2g}^6) конфигурации, является увеличение энергии параметра расщепления кристаллического поля Dq до $10Dq$ [129a].

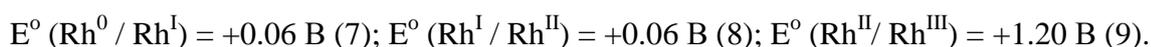
В водных растворах общая константа устойчивости при 25 °C для $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ равна 18.7, при 90 °C равна 8 [130, 131]. Реакции замещения в октаэдрических низкоспиновых (t_{2g}^6) комплексах Rh^{III} протекают медленно. Процессы замещения в соединении **1** протекают более по диссоциативному ($S_{\text{N}1}$) механизму [132, 133], чем ассоциативному ($S_{\text{N}2}$). Но между $S_{\text{N}2}$ и $S_{\text{N}1}$ «простирается непрерывный континуум возможностей: реакционные пути конкурируют между собой и небольшие изменения в проведении реакции могут включить альтернативные промежуточные формы» [132].

Хлорид-ионы (хлорид-лиганды), входящие в состав соединения **1** характеризуются s^2p^6 электронной конфигурацией и имеют четыре неподеленные электронные пары. Поэтому при координации к иону металла для них сохраняется способность к образованию донорно-акцепторных связей, выступая как монодентатные и полидентатные лиганды и образуя мостиковые комплексы. Хлоридные мостики имеют тенденцию к расщеплению в реакциях с соединениями, имеющими в составе группы RO^- (R= H, Alk, Ar), CN^- , ионизированные и неионизированные N-доноры (алифатические, ароматические, жирно-ароматические, гетероциклические амины, нитросоединения) [133]. При этом происходит перегруппировка координированных лигандов. Для фосфорсодержащих лигандов эта способность выражена в меньшей степени [128].

Окислительно-восстановительные потенциалы (ОВП, E°) для систем (уравнения 5, 6, 7, 8, 9) в водных растворах указывают на устойчивость состояния окисления Rh^{III} [119, 122]:



Менее устойчивы соединения Rh^{I} и Rh^{II} :



Значения E° даны для гидратированных ионов родия. Соединение **1** обладает диамагнитными свойствами [121, 123]. Таким образом, участие молекул H_2O , терминальных или мостиковых хлорид-ионов в реакциях лигандного обмена будет определяться сочетанием различных факторов.

1.4. Вопросы выделения, концентрирования и разделения платиновых металлов при аффинаже

Использование соединений родия в разных процессах ведет к образованию отработанных растворов сложного состава, которые могут содержать остатки органических веществ и соединения разных металлов, в том числе МПГ, так называемые вторичные источники МПГ. К ним, например, относятся отработанные промышленные катализаторы, различные элементы электронной промышленности [134-137], промышленные сточные воды [138], технологические растворы от переработки руд цветных металлов [139] или отвалы переработанной руды цветных металлов, содержащие МПГ [140].

В коммерческих технологических процессах для аффинажного производства выделения МПГ в нашей стране и за рубежом предлагаются различные технологические схемы [141, 142]. В настоящее время в разных компаниях основной (первичный) этап вскрытия аффинажного сырья начинается с операции хлорирования в растворе соляной кислоты (HCl/Cl_2). Для этого процесса не требуется дорогих реагентов и оборудования. Осуществляется он как в периодическом, так и непрерывном режиме в титановых реакторах. Процесс чрезвычайно интенсивный. При этом переход в раствор платины, палладия на 99 % и металлов-спутников на 96 % достигается примерно за 2 ч.

Другое перспективное направление вскрытия концентратов МПГ – это твердофазное хлорирование в расплаве хлорида натрия или калия. При 400–600 °С платиновые и цветные металлы переходят в хлориды, которые при выщелачивании могут быть переведены в раствор [141]. Преимущество процесса заключается в возгонке вредных для аффинажных операций летучих примесей селена, теллура, свинца, цинка и отделение их от МПГ уже на первичном этапе аффинажа.

Таким образом, на первичном этапе в результате аффинажа все МПГ, а также золото переходят в раствор в виде комплексных хлоридов (серебро остается в твердом остатке). Далее для конкретных схем потоков и для различных этапов разделения МПГ используются различные вещества и методы. Например, водно-органическая экстракция, жидкостная мембрана на подложке; методы твердожидкостной экстракции – ионный обмен с хелатообразующими смолами, импрегнированные смолы, импрегнированные смолы в сочетании с псевдооживленным слоем; двухфазная экстракция вода/вода или экстракция с температурой помутнения. Например, технологии компаний «Anglo American Platinum», «Johnson Matthey», «Vale (Acton)», «Inco» основываются на экстракции растворителями (SX). Компания «Impala Platinum» используется ионный обмен (IX). Компании «Красцветмет» и «Lonmin» (ранее «Lonrho») в основном используют осаждение [142].

Так, в [143] предложено разделять Pt^{IV} и Rh^{III} с помощью взаимодействия с оксидом цинка. Суспензия оксида цинка в воде имеет рН близкий к рН начала образования гидроксида родия(III) из гексахлорородиата(III) натрия (рН около 6). При кипячении совместного раствора $[RhCl_6]^{3-}$ и $[PtCl_6]^{2-}$ в присутствии оксида цинка (рН над суспензией равен 5.3) комплексы родия гидролизуются и связываются с поверхностью, а практически вся платина (в зависимости от концентрации) остается в растворе.

В [144] предложена методика разделения Pt^{IV} и Rh^{III} , основанная на последовательной обработке смеси хлорокомплексов этих металлов сначала щелочью и затем кислотой, в результате которой родий переходит в катионные формы, платина – в анионные. При разделении на хроматографической колонке с помощью катионообменной смолы родий осаждается на катионообменнике в виде $[RhCl_{3-n}(H_2O)_{3+n}]^{n+}$. В растворе остается $[PtCl_{5+n}(H_2O)_{1+n}]^{(2-n)-}$.

В [145] для сорбции платины и палладия использован углеродный композит в сравнении с активированным углем (марка ВСК), который служил основой композита, и гранулированным карбонизированным микропористым адсорбентом (марка Lewatit AF-5). При десорбции сорбентов царской водкой с углеродного композита и активированного угля ВСК среднее значение коэффициентов концентрирования платины и палладия составило 3.0, в отличие от значений для адсорбента AF-5, при десорбции с которого значение коэффициента концентрирования платины и палладия составило 2.0 и 2.9 соответственно. Поэтому авторы делают вывод о возможности сорбционного извлечения платины и палладия углеродным композитом из сложных по составу растворов аффинажного производства с их последующим элюированием раствором царской водки.

В [139] для сорбции всех МПГ из кислых хлоридно-сульфатных и сульфатных растворов в модельных реакциях опробованы волокна ФИБАН АК-22 и ФИБАН А-5. Все МПГ количественно извлекаются из кислых хлоридно-сульфатных растворов волокном ФИБАН АК-22 и независимо от концентраций Cl^- -ионов, H_2SO_4 и температуры, при которой происходит сорбция. Извлечение превышает 96% при $C_{H_2SO_4}$ до 3 М и C_{Cl^-} до 1 М и для осмия при $C_{H_2SO_4}$ и C_{Cl^-} до 3 М. На волокнах ФИБАН А-5 степень извлечения МПГ колеблется в пределах 50÷85% и максимальна при $C_{H_2SO_4}$ и C_{Cl^-} до 1 М, уменьшаясь с увеличением $C_{H_2SO_4}$. Волокна ФИБАН АК-22 эффективны также при извлечении МПГ из производственных растворов в присутствии макрокомпонентов (Ni, Cu, Fe, Te и Se).

В [146] для разделения и предварительного концентрирования благородных металлов предложены кремнийорганические соединения, химически модифицированные рядом серосодержащих групп (меркаптопропил, меркаптофенил, дипропилдисульфид, тиadiaзолтиол, дитиокарбамат и производные тиомочевин), извлекающие золото, серебро и МПГ из

растворов соляной кислоты при $C_{Cl^-} = 0.5-4$ М, позволяющей эффективно отделять их от сопутствующих металлов. Следует отметить, что выщелачивание в концентрированных водных растворах соляной кислоты или хлоридов ($AlCl_3$, $NaCl$, $CaCl_2$, $MgCl$ и NH_4Cl) наиболее экономически выгодный метод растворения всех МПГ, поскольку при этом снижается окислительно-восстановительный потенциал и образуются устойчивые и стабильные формы аква-хлорокомплексов Pt(IV), Pd(II), Rh(III) и хлорокомплексов других МПГ, играющих решающую роль в поддержании равновесия между окисленными формами хлорокомплексов и восстановленными металлами [134, 147-149].

Использование методик осаждения комплексных хлоридов связано с потерями, поскольку процессы сопровождаются образованием промежуточных продуктов. В настоящее время активно проводятся работы по изучению сорбционного извлечения МПГ с использованием материалов с размером частиц, близких к нано- и субмикронному диапазонам ($10^{-5}-10^{-7}$ и $10^{-7}-10^{-9}$ м) и обладающих повышенной сорбционной активностью [150]. К таковым можно отнести и супрамолекулы. Так, функционализированные каликс[4]резорцины в зависимости от используемых в реакциях растворителей могут существовать как в нанодиапазоне, так и в субмикронном диапазоне, являясь наноструктурированными либо микрогетерогенными соединениями [26-30]. В качестве эффективных экстрагентов и/или сорбентов для выделения МПГ также рассматриваются краунсодержащие макроциклы [5, 64-66, 69]. Они также могут являться одновременно и сорбентами и экстрагентами. Очевидно, что твердофазная экстракция и/или сорбция с помощью макроциклического лиганда, включающая его иммобилизацию на твердой фазе [142, 151-153], является перспективной также в присутствии **K[4]P** и **CR**.

На настоящий момент технология молекулярного распознавания (MRT™) является инновационной, обеспечивая экономию оборотных средств (низкие капитальные затраты, операционные расходы) и экологичность [151-153]. Процессы MRT™ основаны на принципах "зеленой химии" и "зеленой инженерии", представляя собой проверенную в промышленности и широко используемую экологичную альтернативу классическим процессам разделения (SX, IX, осаждение) для промышленной переработки МПГ. Смолы SuperLig®, используемые в MRT™, состоят из лиганда, предварительно разработанного с использованием принципов супрамолекулярной химии и обладающего высокой селективностью по металлу-мишени, ковалентно связаны с силикагелем или другим твердым носителем. Высокая селективность смол SuperLig® в отношении целевого МПГ и отсутствие или минимальное использование органических растворителей позволяют разрабатывать операционные системы низкой сложности. Задействованная химия функционирует на молекулярном уровне в соответствии с принципами "зеленой химии" и "зеленой инженерии". В процессах MRT™ не происходит

обмена ионами, как это происходит в системах IX. Механизм экстракции в системах MRT™ основан на избирательном молекулярном распознавании иона металла-мишени лигандом, связанным с твердым носителем (SuperLig®смола). Важную роль играет термодинамика и кинетика в создании эффективных процессов разделения. Эффективность процесса разделения металлов напрямую зависит от относительных величин кажущихся констант связывания (K), которые связаны с взаимодействием целевого металла и примесей-металлов с различными компонентами системы разделения. Например, в системе MRT™ эти компоненты включают лигандный компонент смолы SuperLig®, элюент и промывочный реагент. В системах SX и IX задействованы молекулы экстрагента и смолы соответственно. Примесные металлы неизменно присутствуют при разделении металлов и конкурируют с целевым металлом за места связывания лигандов.

Проектирование систем MRT™ основано на оптимизации термодинамических и кинетических параметров. Для промышленной системы разделения важна конструкция, обеспечивающая быструю кинетику связывания металла с лигандом и его высвобождения, что позволяет оптимизировать производство за счет экономии рабочего времени, минимизации запасов МПГ в процессе производства и сокращения площади, трудозатрат, использования химикатов. При этом расширяются возможности проектирования более простых и компактных систем разделения, упрощается интеграция систем разделения в автоматизированные поточные технологические установки. Ключевыми аспектами "зеленой" инженерии являются предсказуемость работы (что позволяет автоматизировать процесс и эффективно работать в полунепрерывном режиме), низкое потребление энергии и воды, низкие экологические риски и отсутствие высоких давлений и температур (что позволяет избежать необходимость в обширной инфраструктуре оборудования). Термодинамическая и кинетическая оптимизация обеспечивает предсказуемость системы MRT™.

Ключевым преимуществом разработки технологической схемы на основе MRT™ является гибкость в выборе конкретных, коммерчески важных МПГ, таких как родий, на ранней стадии в технологической схеме. Родий избирательно отделяется от входного потока, содержащего все МПГ и неблагородные металлы в колонне, загруженной соответствующим SuperLig® для селективного отделения родия от целевого материала МПГ. Каждый из МПГ отделяется в колоннах, загруженных соответствующим SuperLig® для селективного отделения данного МПГ. Возможность эффективного избирательного разделения отдельных МПГ имеет решающее значение, поскольку проведение нескольких этапов устраняется, потери при переработке МПГ сводятся к минимуму, исключается или сводится к минимуму использование опасных загрязняющих химических веществ и образование отходов. Реагенты для промывки

колонок с SuperLig® и элюирования металла, связанного с SuperLig®, совместимы с получением конечного продукта.

Смолы SuperLig® обеспечивают очень высокий эффект и процесс MRT™ используют с середины 1990-х годов для извлечения и очистки Rh из отработанных каталитических нейтрализатора и других материалов на заводах Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K. (ТКК) и для извлечения родия из первичной руды на заводах «Impala Platinum Limited [154-157]. Высокая селективность по Rh достигается за счет использования SuperLig® 190, который распознает Rh как хлороанион, что делает его высокоселективным по отношению к родию по сравнению с другими металлами, присутствующими в виде катионов. Присутствие платины в концентрациях, превышающих относительные, может привести к образованию примеси платины в виде аниона в концентрированном продукте родия. Примеси платины удаляются с помощью другой смолы SuperLig®133. В результате получают чистые продукты родия и платины. Рекуперация родия достигается за один проход в промышленных масштабах.

Если подходить к оценкам потребления МПГ, в частности, родия и платины, то по данным фонда Johnson Matthey за 2023 год 41% потребления платины и 90% потребления родия приходилось на автопром [158]. На промышленный сектор и ювелирные изделия потребление платины составило соответственно 37% и 18%. Потребление родия в химическом секторе и электротехнике составило 10%. В 2024 году рынок платины и родия оценивался как дефицитный по оценке кампаний «Норникель» и «Johnson Matthey» [159, 160]: мировое потребление родия и платины уменьшилось соответственно на 4% и 2%, однако производство платины осталось на прежнем уровне, что привело относительно к сбалансированному состоянию рынка платины в 2024 году. На 2025 год рынок родия и платины также предполагается дефицитным. На рынке платины сохранится дефицит предложения, который наблюдается третий год подряд. Предложения вторичного рынка платины будет оставаться незначительным. При этом предполагается, что сокращение поставок родия из Южной Африки будет уравновешено падением рынка потребления в автомобилестроительной отрасли. Кроме того, Johnson Matthey прогнозирует рост спроса на МПГ в целом и, в частности, на платину и родий, вследствие увеличения потребления в военных и аэрокосмических технологиях. По наблюдениям [158-160] ряд потребления $Au > Pd > Pt \gg Rh > Ru > Ir$ устойчиво сохраняется.

Евразийский банк развития (ЕБР) на 2025–2027 гг. прогнозирует, что динамика цен на сырье в базовом сценарии будет разнонаправленной, при которой цены на неэнергетические товары будут расти, а цены на нефть — снижаться [161]. При этом сдержанный рост мировой экономики и снижение процентных ставок в развитых странах будут способствовать росту цен на металлы. Увеличение цен на МПГ, золото и серебро будет дополнительно поддержано повышенным спросом на резервные активы в условиях геополитической нестабильности.

Ускорение экономической активности в Китае увеличит спрос на драгоценные металлы, являющиеся основой низкоуглеродной энергетики.

В заключении следует сказать, что работы в области экстракции и сорбции МПГ макроциклическими соединениями отличаются разнообразием исследовательских задач и условий проведения экспериментов. *Однако научной основой селективного извлечения МПГ, в том числе, родия и платины из объектов многокомпонентного состава с помощью макроциклов является их комплексообразование с макроциклическими соединениями, в том числе, краун-соединениями и функционализированными калик[4]резорцинами.*

Ранее в параграфах 1.1, 1.1.1 и 1.1.2 диссертации описан ряд работ по комплексообразованию соединений МПГ с некоторыми из краун-соединений и каликс[4]резорцинов. Из анализа работ можно сделать вывод, что большинство исследований комплексообразования так или иначе связано и нацелено на выделение МПГ, либо на исследования функциональных свойств (каталитические, фармакологические и т. д.). Например, в [162] сообщалось о комплексообразовании палладия с DB18C6 и разделении в условиях экстракции растворителем в хлоридной среде.

В [163] авторами отмечено, что извлечение родия и платины с помощью **18CR6**, **DCH18CR6**, **DB18CR618**, **B15CR5** (бензо-15-краун-5), а также при дополнительном введении аминокислотных веществ, например, насыщенных третичных аминов с прямой цепью C8-C10 (Аламин 336 и Аламин 304), связано с реакциями комплексообразования. При этом эффективность извлечения родия и платины при использовании только **CR** определяется соответственно следующими рядами: **DC18CR6 > B15CR6 > 18CR6 > DB18CR6** и **18CR6 > DC18CR6 > B15CR6 > DB18CR6**. Извлечение платины увеличивается с увеличением кислотности до 5.0 М HCl (~96%) для **18CR6** и 7 М HCl (77%) для **DC18CR6**; **B15CR6** и **DB18CR6** обеспечивают низкую степень извлечения (0-25%). **DC18CR6** показывает самый высокий процент извлечения родия (~56%) при кислотности 10 М HCl. В **B15CR6**, **18CR6** и **DB18CR6** степень извлечения увеличивается с повышением кислотности, но она ниже 50%. Совместное использование Аламина 304 или Аламина 336 и **CR (18CR6, DCH18CR6, DB18CR618, B15CR5)** эффективность сказывается на разделении Pd, Pt и Rh.

Показано, что коэффициент синергетического усиления (SEF) для платины при использовании смесей Аламин 336 с **18CR6, DCH18CR6, DB18CR6, B15CR5** имеет быструю кинетику (достижение равновесия экстракции в течение одной минуты). Самое высокое значение SEF (~3) получено в смеси (Аламин 336 + **18CR6**) и при высоком уровне кислотности (10 М HCl). Последовательность SEF для исследуемых смесей следующая: (Аламин 336 + **18CR6**) > (Аламин 336 + **DCH18CR6**) > (Аламин 336 + **DB18CR6**) > (Аламин 336 + **B15CR5**). Для родия самые высокие значения SEF (соответственно 4.3 и 3.44) дает смесь (Аламин 336 +

B15C5) и (Аламин 336 + **DB18CR6**) при 0.1 М HCl, что указывает на низкий потенциал данных систем для разделения платины и родия.

Для наших исследований интересны работы по комплексообразованию МПГ именно с **18CR6**, **DB18CR6** и его S_{AR} -замещенными в фениленовых группах производными с гетероатомами P, N, а также производными каликс[4]резорцинов, содержащими функциональные группы с гетероатомами O, P, N. Исследование закономерностей влияния макрогетероциклов в органических средах на выделение термодинамически стабильных продуктов в твердую фазу открывают широкие перспективы для управления процессами минимизации потерь платины и родия в отходах химической промышленности, связанной с соединениями, участвующими в катализе и проводимых в неводных органических средах.

Исходя из вышеизложенного в качестве сравнительных объектов при исследованиях для выявления отличий в характере взаимодействия разных хлоридных систем и разных ионов металлов использованы аквагексахлороплатинат водорода $H_2[PtCl_6] \cdot nH_2O$ (**соединение 2**) и тетрахлорид платины $PtCl_4$ (**соединение 3**). Кроме того в составе сложных технологических растворов могут содержаться также кластеры диродия(II), образование которых может происходить разными путями. Например, как результат неуправляемых процессов внутри остатков технологических растворов, так и как результат прямого использования кластеров диродия(II) в качестве катализаторов. Поэтому в качестве сравнительного объекта при исследованиях для изучения зависимости реакции от связей Rh–Rh, природы аниона и стерического фактора при участии более объемных анионов, чем хлорид-ионы, использован ацетатный кластер $(Rh^{II})_2 - [Rh_2(AcO)_4 \cdot H_2O]$ (**соединение 4**).

1.5. Особенности строения и свойства аквагексахлороплатината водорода и тетрахлорида платины

Традиционным стартовым реактивом в химии платины(IV) при получении комплексных соединений являются хлоридные комплексы, в частности, шестиводный гексахлороплатинат водорода $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$. Аквагексахлороплатинат водорода $H_2[PtCl_6] \cdot nH_2O$ (**соединение 2**) можно получить из $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$ согласно [164]. Тетрахлорид платины $PtCl_4$ (**соединение 3**) используется в синтезах с безводными системами и его можно получить по разным методикам, например, представленной в [164].

Соединение 3 является бинарным хлоридом, в котором Pt^{IV} имеет электронную конфигурацию d^6 и его молекулярная структура имеет форму тетраэдра с координационным числом 4 [165]. В состав соединения **2** входит анионный октаэдрический комплекс $[PtCl_6]^{2-}$ с координационным числом 6, содержащий Pt^{IV} с электронной конфигурацией d^6 .

Большой положительный заряд на Pt^{IV} и сравнительно маленький размер иона приближают его к акцепторам класса «а» [119, 121] по сравнению с Pt^{II} . Поэтому для Pt^{IV} в

соединениях **2–3** будет возможным вступление в реакцию с соединениями или группами, относящимися к жестким основаниям либо занимающим промежуточное положение, например, NR_3 ($\text{R}=\text{H}$, Alk, Ar), R-NO_2 ($\text{R}=\text{Alk}$, Ar), RO^- ($\text{R}=\text{H}$, Alk, Ar), $\equiv\text{P}=\text{O}$ и т.п.

В то же время нельзя исключить, что в совокупности сильные кислотные свойства и высокий заряд соединений **2–3** будут разрушать эти группы, так как близость значений E° (уравнения 10, 11) [119] $\{E^\circ [\text{PtCl}_6]^{2-} / [\text{PtCl}_4]^{2-} = +0.726 \text{ В}$ (10) и $E^\circ [\text{PtCl}_4]^{2-} / \text{Pt} = +0.780 \text{ В}$ (11) $\}$ предполагает равновероятным существование хлорокомплексов платины в хлоридных растворах как в степени окисления +2, так и в степени окисления +4. Большая устойчивость Комплексы Pt^{II} более устойчивы к окислительно-восстановительным превращениям по сравнению с комплексами Pt^{IV} только в реакциях с π -акцепторными лигандами [166].

Комплекс $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ является прочным ($\lg K_{\text{уст}} = 33.9$) и кинетически инертным [119], что является следствием его низкоспиновой (t^6_{2g}) конфигурации [129a].

Процессы замещения в $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ протекают более по диссоциативному ($S_{\text{N}1}$) механизму [133] и лимитирующей стадией будет замещение хлорид-ионов молекулами растворителя. Поэтому процессы будут определяться природой и свойствами растворителя [126]. При этом замещение первого *хлорид-иона* протекает независимо от транс-лабилизующего действия других *хлорид-ионов*, так как в $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ лиганды равнозначны. Реакции с участием соединения **3** протекают через стадию ассоциации (присоединения) растворителя [133], но определяющим будет также природа растворителя, так как протекание процесса также проходит через стадию замещения. Замещение последующих хлорид-ионов или молекул воды будет зависеть от транс-лабилизующего действия новых координированных групп.

1.6. Особенности строения и свойства диакватетрацетата родия(II)

В начале 60-х годов 20 столетия появились сообщения о так называемых кластерных соединениях переходных металлов, в которых наблюдаются связи М–М. Большое значение для исследования строения кластеров (Rh^{II}_2) имеют работы *Черняева И.И.*, *Барановского И.Б.* и многих других. Существуют разные методики синтеза $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (соединение **4**), например, в [167, 168]. Значительный материал представлен в [169, 170]. Биядерный комплекс $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ устойчив: два атома родия связаны друг с другом и находятся на расстоянии 2.45 \AA ; каждый из четырех лигандов AcO^- связан с двумя атомами родия, образуя пятичленный цикл. Вследствие сильного *транс-влияния* связей Rh-Rh взаимодействие последних с аксиальными лигандами (молекулами H_2O) ослаблено и большинство реакций с участием соединения **4** протекает по координате $(\text{H}_2\text{O-Rh-Rh-H}_2\text{O})$, т.е. в аксиальной плоскости и с образованием аддуктов, замещающих молекулы воды. Реакции с полным или частичным замещением AcO -мостиков в экваториальной или аксиальной плоскости наблюдаются для би- и

полидентатных лигандов, в которых расстояние между донорными атомами близко к расстояниям между донорными атомами в AcO -ионах [169].

1.7. Возможности практических приложений для синтезированных соединений

Возможность практического приложения для выделенных в ходе исследований комплексных соединений является актуальным вопросом. Ранее отмечалось, что соединения родия привлекают внимание исследователей в связи со значительной каталитической активностью к большинству химических процессов (гидроформилирование, гидрирование, дегидрирование, полимеризация и т.д.) [107-115]. Наблюдаются также различные виды биоактивности, например, антибактериальная, противоопухолевая [116-118].

Каталитическая активность. Дегидрирование муравьиной кислоты.

Дегидрирование распространенный химический процесс, с помощью которого получают широкий круг продуктов в химической промышленности. В основе лежит реакция отщепления водорода от органического соединения. В каталитическом дегидрировании кислородсодержащих соединений, в частности, в реакции гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты (ГДМК), участвуют соединения родия [111] или других металлов [171-172].

Реакция ГДМК актуальна в практическом и теоретическом аспектах. Исходя из принципов экологичного производства, реакция может использоваться для удаления избытков HCOOH в процессах, где она образуется как побочный продукт: получении окиси пропилена, триметилпропана, октадиенов 1-1 и 1-7 из бутадиена, при гидрировании различных молекул [111, 171, 172]. Реакция ГДМК актуальна в разработках альтернативной (водородной) энергетики. Получаемый в результате ГДМК молекулярный водород признан одним из наиболее перспективных альтернативных источников энергии, безвредных для окружающей среды. При этом одним из наилучших источников водорода признана муравьиная кислота: из 1 г HCOOH можно получить 0.044 г водорода. Авторы работ [173, 174] называют муравьиную кислоту наиболее удобным источником водорода для топливных элементов в будущем, поскольку ее транспортировка и использование не требует создания условий, противостоящих постоянной опасности при работе со сжиженным водородом. С другой стороны выделяемый при гомогенном разложении HCOOH углекислый газ также может использоваться, например, при синтезе промежуточных продуктов (полиэфирполиолов) в производстве полимеров (поликарбонатов, полиолефинов) или других ценных химических продуктов [175].

Проблема хранения водорода достаточно актуальна и предлагаются разные способы ее решения. Например, в качестве источников хранения водорода предлагаются клатраты [176], гидриды [177] или металлоорганические каркасы [178]. Источником водорода, как и ее хранищем может быть вода [179]. В связи с разнообразными достоинствами водородной

энергии в работе [180] сравнили различные материалы для хранения водорода: боргидриды лития и натрия, аммиак и боран, гидразин и муравьиную кислоту. Значительные успехи (температура образования водорода и кинетика реакции) были получены при каталитическом гидролизе водных растворов боргидридов лития и натрия, аммиака и борана, при каталитическом разложении водного гидразина и муравьиной кислоты.

С теоретической точки зрения реакция ГДМК информативна для изучения способности центрального атома переходного металла к катализу путем переноса электронной плотности [181, 182] и активации С—Н-связи α -углеродных атомов, что важно для понимания механизмов каталитических процессов выделения водорода [183].

Гомогенное разложение НСООН комплексными соединениями переходных металлов может протекать двумя путями: на CO_2 и H_2 в присутствии комплексов образующих, как правило, гидриды, а также на CO и H_2O в присутствии комплексов, склонных к необратимому присоединению оксида углерода.

Впервые о каталитическом разложении муравьиной кислоты до H_2 и CO_2 в присутствии фосфорсодержащих комплексов Rh и Ir упоминается в начале 60-х годов прошлого столетия. Также применялись и ряд других катализаторов (палладий на оксиде алюминия в присутствии оснований; оксиды лантана и самария, кобальтоксимы и кобальтамины [111, 184]).

Механизм каталитического разложения НСООН комплексами разных металлов и на основе различных лигандов изучен в ряде работ. В работе [120] для исследования каталитических свойств $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{Cp}^*)(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, где (Cp^* =pentamethylcyclopentadienyl, bpy=2,2'-bipyridine), в воде при 298 К в реакции разложения НСООН с выделением водорода использовали кинетический изотопный эффект для установления механизма протекания реакции. В работе [183] установили механизм разложения НСООН в присутствии иодокарбонилового комплекса Rh^{III} .

В [185] предложили механизм реакции разложения НСООН в азеотропе НСООН/ Et_3N с использованием комплекса родия в качестве катализатора. В работах [181, 182, 186] для комплексов Rh^{I} , Rh^{III} и Ir^{I} , Ir^{III} с фосфорсодержащими лигандами показана их способность к гомогенному дегидрированию НСООН при атмосферном давлении и температуре $\sim 50^\circ\text{C}$.

Исследование кинетического изотопного эффекта реакции в присутствии этих комплексов показало, что лимитирующей стадией процесса является разрыв С—Н связи. Предложен следующий механизм реакции [181, 187] (рисунок 27).

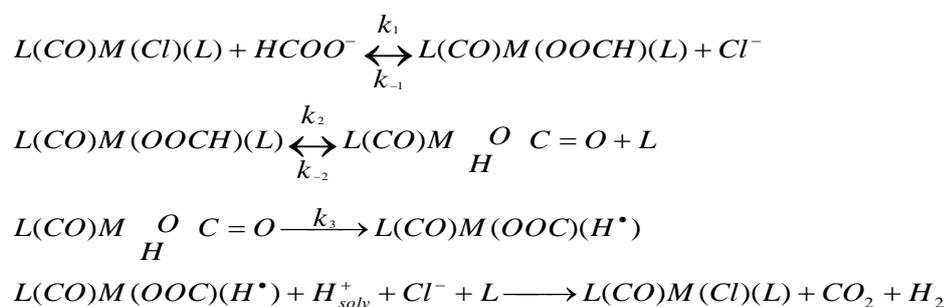


Рисунок 27 – Схема механизма реакции гомогенного дегидрирования HCOOH в присутствии комплексов Rh^I, Rh^{III} и Ir^I, Ir^{III}

Согласно схеме рисунка 27 протекают следующие процессы. В интермедиате первоначально замещается галогенид-ион, затем молекулы фосфина на формиат-ион в координационной сфере металла, с последующим переносом двух электронов со скоординированного формиат-иона на атом металла и дальнейшим разрывом C–H связи. В экспериментах с DCOOH найдено, что первичный изотопный эффект равен двум, то есть процесс дегидрирования лимитирует разрыв C–H связи [181, 187]. Отсутствие вторичного изотопного эффекта и большой первичный изотопный эффект, найденный при окислении муравьиной кислоты Np^{VII}, также указывает на разрыв C–H связи на лимитирующей стадии процесса.

Каталитическая активность. Комплексно-радикальная полимеризация.

Образование высокомолекулярного вещества путём многократного присоединения молекул низкомолекулярного вещества к активным центрам в растущей молекуле полимера называется *полимеризацией*. Молекула мономера, входящая в состав полимера, образует мономерное звено. Химия полимеров в настоящее время ориентирована на разработку высокоэффективных методов синтеза с получением материалов с заданным набором свойств [188].

Полимеры винилового ряда являются важными продуктами в полимерной химии, поскольку являются основой различных композиционных и лакокрасочных материалов. Приоритетным является контролируемый синтез полимеров с заданной ММ и узким ММР, что в большинстве случаев достигается с помощью каталитических иницирующих систем, при этом часто используются комплексы переходных металлов, например, рутения, осмия и меди [189], родия [126, 190, 191,], железа [192].

Супрамолекулярные комплексы ионов металлов представляют потенциальный интерес для создания перспективных катализаторов, которые могут отличаться высокой селективностью и полифункциональностью, поскольку использование больших молекулярных платформ может решить проблемы гомогенного катализа и проблемы иммобилизованных катализаторов. В случае супрамолекулярных катализаторов активные центры могут быть расположены на периферии молекул в виде функциональных групп, а сама молекулярная

компания приходится более 1 млн. т; на нефтеперерабатывающие предприятия – 0.7 млн. т [201]. Для биодegradации нефтеотходов важно уже стимулирование роста СВБ.

Эффективными средствами, подавляющими жизнедеятельность СВБ, являются химические соединения — неорганические или органические, выбор которых в каждом случае определяется конкретными химическими, микробиологическими и технологическими факторами. Так, известно [202], что ряд алкилоксибензолов являются аутоиндукторами анабиоза бактерий.

Поверхностно-активные вещества. Значительный интерес представляют поверхностно-активные вещества (ПАВ). Антибактериальная активность ПАВ зависит от количества вещества и степени его адсорбции клеткой, которая, в свою очередь, определяется химическим составом и структурой клеточной стенки. ПАВ по-разному действует на живую клетку — либо подавляет, либо активизирует ее рост. В каждом случае это зависит от особенностей микроорганизма, концентрации вещества и его химической структуры.

Использование **CR** и **K[4]P** и комплексов на их основе представляет интерес. Поскольку многие из макроциклов, например, **K[4]P**, по своему строению являются ПАВ. Сочетание свойства ПАВ и бактерицида может в значительной степени повлиять на процессы развития микроорганизмов и изменить процессы биодegradации нефти. В то же время макроциклические соединения близки по структуре к веществам, которые используют биохимические системы — рецепторные участки ферментов, антитела иммунной системы, ионофоры. Таким образом, строение данных соединений может быть решающим преимуществом при использовании в процессах. Все вышеозначенные проблемы являются актуальными для нефтедобывающей и нефтеперерабатывающих отраслей и касаются проблемы защиты окружающей среды, которая является одной из значимых и фундаментальных, поскольку касается вопросов выживания многообразного мира нашей планеты.

Биокоррозия и бактерицидные свойства. Конечным продуктом жизнедеятельности СВБ является коррозионно-активный сероводород, продуцирование которого в итоге приводит к образованию углеводородов с двойными связями, ухудшающими свойства нефти. При этом протекают окислительные процессы, приводящие к биокоррозии трубопроводов и оборудования. Например, в ходе окислительных процессов в стали, содержащей до 98% железа (Fe^0), в результате жизнедеятельности СВБ вначале Fe^0 окисляется до Fe^{II} . Далее, благодаря присутствию кислорода воздуха и влажной атмосферы, доокисляется до Fe^{III} , что ведет к разрушению металла в трубопроводах, скважинах и ином оборудовании. Так, около 80% коррозионных поражений различного оборудования эксплуатационных скважин связано с деятельностью СВБ, а скорость коррозии при этом под действием СВБ очень высокая и

достигает 5,8 мм/год [203]. Поэтому очень важно, чтобы вещества, проявляющие бактерицидные свойства, проявляли одновременно и антиоксидантные свойства [198].

1.8. Постановка задач исследования

Использование соединений родия в разных процессах ведет к образованию отработанных растворов сложного состава, содержащих остатки органических веществ и соединений разных металлов, в том числе МПГ, которые при разделении переходят в раствор в виде комплексных хлоридов. Использование методик осаждения комплексных хлоридов сопровождается образованием промежуточных продуктов и связано неизбежными потерями, например, при аффинаже родия(III) и платины(IV) [144]. В составе сложных технологических растворов могут содержаться также кластеры диродия(II).

Селективными методами извлечения, концентрирования и разделения, близких по свойствам элементов, является экстракция, сорбция и молекулярное распознавание, так как они характеризуются высокой технологичностью: легко автоматизируются и не требуют использования высоких температур. Развитие представлений о взаимодействиях в сложных многокомпонентных системах при участии соединений МПГ для возможности выделения в твердом виде стабильных продуктов являются *актуальными исследованиями* при использовании селективных полифункциональных соединений, в частности, макрогетероциклов – каликс[4]резорцинов и краун-эфиров. При этом использование макрогетероциклов для глубокого извлечения платины и родия из неводных растворов сложного состава *коммерчески выгодно при использовании в малотоннажных производствах*.

Научной основой селективного извлечения родия и платины из объектов сложного состава при помощи каликс[4]резорцинов и краун-эфиров являются реакции комплексообразования. Из краун-эфиров наиболее недорогими, коммерчески и промышленно доступными являются **18CR6** и **DB18CR6**, использование которых будет значительно удешевлять стоимость процессов при выделении Rh^{III} и Pt^{IV} . Введение в фениленовые фрагменты **DB18CR6** заместителей с гетероатомами (N или P) предполагает кроме жесткого закрепления молекулы в пространстве и разделение центров комплексообразования по степени жесткости/мягкости, что позволит увеличить возможности комплексообразования и селективного выделения. Значительное внимание в процессах комплексообразования уделяется каликс[4]резорцинам, функционализированным по верхнему и/или по нижнему ободу молекулы рядом заместителей с гетероатомами (O, N и P). В ряде случаев центрами комплексообразования могут являться гидроксигруппы резорцинольных фрагментов.

С другой стороны синтезированные супрамолекулярные комплексы МПГ могут представлять интерес для создания перспективных материалов, например, высокоселективных

и полифункциональных катализаторов. В случае супрамолекулярных катализаторов активные центры могут быть расположены на периферии молекул, включающих ион металла и его координационное окружение в виде функциональных групп, а сама молекулярная платформа макрогетероцикла нести функцию подложки, Поэтому использование больших молекулярных платформ может решить проблемы гомогенного катализа и иммобилизованных катализаторов. Одновременно супрамолекулярные катализаторы представляют промежуточное звено между гомогенным и гетерогенным катализатором.

Кроме того супрамолекулярные комплексы родия и платины могут представлять интерес как соединения с необычным эффектом антибактериальной (бактерицидной) активности. Поскольку структурные возможности лигандов, включая наличие определенных функциональных групп, макроциклической составляющей, и способность ионов родия и платины к антибактериальной активности, может вносить ряд корректив. *Таким образом, все вышеизложенное определяет важность и актуальность исследований.*

На момент начала исследований имелся массив данных по взаимодействию хлоридов и аквахлоридов d-металлов с **CR**, дибензокраун-эфирами (**DBCR**) и C_{ar} -производными **DBCR** с рядом функциональных групп в водных и неводных средах, а также по экстракции ионов металлов, преимущественно из солянокислых или сернокислых водно-органических сред. Сведения о соединениях платины и родия в неводных средах с **CR** отрывочны, причем, с использованными в работе производными **KP**, функционализированными рядом заместителей с гетероатомами (O, N и P) отсутствуют, поскольку последние являются новыми соединениями. Важную роль при взаимодействиях играют свойства растворителей (сольватирующая способность растворителя, протонный /апротонный), наличие воды в составе соединений родия и платины, конформация лиганда.

В представленных ниже главах 3–6 основным объектом исследования служило соединение **1** ($RhCl_3 \cdot nH_2O$). Дополнительные объекты — $H_2PtCl_6 \cdot nH_2O$ (соединение **2**), $PtCl_4$ (соединение **3**), $[Rh_2(AcO)_4 \cdot H_2O]$ (соединение **4**). Для изучения зависимости реакции от связей Rh–Rh, природы аниона и стерического фактора при участии более объемных анионов, чем хлорид-ионы, служило соединение **4**. Для выявления отличий в характере взаимодействия разных хлоридных систем и ионов металлов использовались соединения **2** и **3**.

В качестве лигандов использовались производные каликс[4]резорцинов, функционализированные рядом заместителей с гетероатомами (O, N, P), **18CR6**, **DB18CR6** и его C_{ar} -производные с гетероатомами (N, P). Бензофураксановая платформа интересна с точки зрения моделирования реакций, которые с макрогетероциклической платформой неосуществимы. В качестве таковой был взят диоксидинитробензофураксан-ион – $[DODNBF]^{2-}$. Интерес представляло рассмотрение вопроса поведения нитрогрупп по отношению к

RhCl₃·nH₂O (1). Проанализировав ряд литературных источников, мы для установления закономерностей образования комплексных соединений родия и платины с полифункциональными лигандами в неводных средах для развития научных основ процессов, протекающих в сложных многокомпонентных системах и создания предшественников функциональных материалов поставили ряд задач:

– разработка и реализация подходов к синтезу комплексных соединений родия и платины с 18CR6, DB18CR6 и окта-2-гидроксиэтилированным производным каликс[4]резорцина; анализ структурных особенностей лигандов и выявление влияния растворителей, лигандов и исходных соединений (RhCl₃·nH₂O, RhCl₃, H₂[PtCl₆]·nH₂O, PtCl₄) на образование устойчивых соединений в твердофазном состоянии, их состав и строение;

– исследование реакционной способности RhCl₃·nH₂O и [Rh₂(AcO)₄ 2H₂O] в неводных средах по отношению к полифункциональным лигандам – PO- и N-функционализированным каликс[4]резорцинам и C_{ar}-производным DB18CR6, функционализированных амино-, нитро-, фосфорильными группами; установление факторов, в том числе, связанных со свойствами лигандов и растворителей, влияющих на наблюдаемые тенденции в изменении состава и строения комплексов и их свойств;

– создание стратегии синтеза и исследование физико-химических характеристик твердофазных комплексных соединений родия(III), диродия(II) и платины(IV), образованных на базе RhCl₃·nH₂O, [Rh₂(AcO)₄ 2H₂O], PtCl₄ с P^{III}-производными каликс[4]резорцинов в неводных средах; установление и анализ факторов, влияющих на состав, строение и свойства;

– разработка практических приложений для использования синтезированных комплексов в качестве функциональных материалов.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Исходные вещества

В качестве исходных соединений МПГ использовали готовые препараты или синтезировали самостоятельно.

RhCl₃·nH₂O {акватрихлорид родия (III)}: соединение **1** (темно-красно-коричневый мелкодисперсный). Получали из RhCl₃·3H₂O (ACS reagent, Sigma-Aldrich, темно-красные расплывчатые кристаллы, т. разл. = 100°C). Перед использованием **1** осушали цеолитами в вакуумном эксикаторе; для **1** – ЭСП (MeOH, H₂O, MeOH_{бевз}), λ, нм: 225, 250, 375, 410, 440, 470, 510, 530 [ПЗМЛ, (d-d)-переходы]. ИКС (осуш. вазел. масло), ν, см⁻¹: 329 (Rh–Cl). **RhCl₃** (красный цвет) получен согласно [123]; ИКС (осуш. вазел. масло), ν, см⁻¹: 329 (Rh–Cl). Перед использованием **4** осушали цеолитами.

H₂[PtCl₆]·nH₂O (аквагексахлороплатинат водорода): соединение **2** (светло-оранж.-желт., мелкодисперсный). Получали из H₂[PtCl₆]·6H₂O (ACS reagent, Sigma-Aldrich, красно-оранж. расплывчатые кристаллы, т.пл. = 60°C), выдерживая над H₂SO_{4конц} в течение 3 часов [164] и далее, убрав H₂SO_{4конц}, нагревали в муфельной печи (60°C, 60 часов). Сушили над P₂O₅ при т. кип. метилена CH₂Cl₂ (40°C) в пистолете Фишера. Перед использованием осушали цеолитами в вакуумном эксикаторе; т. разл. = 275-300°C. ЭСП (MeOH_{бевз}), λ, нм: 225, 250, 352, 434, 454, 526 [ПЗМЛ, (d-d)-переходы]. ИКС (осуш. вазел. масло), ν, см⁻¹: 350-310 (Pt–Cl).

PtCl₄ (тетрахлорид платины): соединение **3** (коричневый, безводный – светло-коричневый мелкодисперсный). Получали из H₂PtCl₆·6H₂O согласно [164], нагревая медленно при 180-200°C (силиконовое масло), пока вся H₂PtCl₆·6H₂O не превращалась в коричневый рассыпчатый порошок. Сушили над P₂O₅ при т.кип. хлористого метилена CH₂Cl₂ (40°C) в пистолете Фишера и перед использованием цеолитами в вакуумном эксикаторе; т. разл. = 370°C. Состав (%) PtCl₄. Найдено, %: Cl 42.14, Pt 57.86. Вычислено, %: Cl 42.14, Pt 57.86. ИКС (осуш. вазел. масло), ν, см⁻¹: 350-310 (Pt–Cl). ЭСП (MeOH_{бевз}), λ, нм: 225, 250, 380, 460 [ПЗМЛ, (d-d)-переходы].

[Rh₂(AcO)₄·2H₂O] {диакватетрацетат диродия(II)}: соединение **4** (изумрудно-зеленый). Получали по известным методикам [167, 168, 169]; т. пл. = 105°C, т.разл. = 305°C; выход 50-70%. Состав (%) C₈H₁₆O₁₆Rh₂. Найдено, %: C 20.07, H 3.34, Rh 43.09. Вычислено, %: C 20.08, H 3.35, Rh 43.10. ЭСП (MeOH, EtOH, H₂O), λ, нм: 223, 250 (ПЗМЛ, Rh→OH₂); 446 [π*(Rh₂)→σ*(RhO)]; 590 [π*(Rh₂)→σ*(Rh₂)]. ИКС (осуш. вазел. масло), ν, см⁻¹: 2935 (CH₃); 1586, 1584 (COO)_{as}; 1429, 1450 (COO)_s; 1414 δ_s(CH₃); 1357 δ_{as}(CH₃); 1042 δ_{as}(HCC); 1024 δ_s(HCC); 715 δ(OCO); 372, 386 (Rh–O)_{as}; 341 (Rh–O)_s; частоты аксиального лиганда OH₂ – 3507, 3405, 3232,

1630. СКР (алюм. фольга), ν , см^{-1} : 300, 340 (Rh–Rh). Перед использованием 4 осушали цеолитами.

В качестве лигандов использовались органические и элементарорганические соединения.

Окта-2-гидроксиэтилированное производное каликс[4]резорцина **K[4]P30** [204].

{4,6,10,12,16,18,22,24-октакис(2'-гидроксиэтокси)-2,8,14,20-тетрапентилпентацикло-[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен}: конформация «конус», «гссс»-изомер, цвет белый, т.пл. /т.разл. = 256°C. Состав (%): $\text{C}_{64}\text{H}_{96}\text{O}_{16}$. Раств. в ДМСО, хлороформе CHCl_3 , спиртах; не раств. в ацетоне Me_2CO и неполярных растворителях. ЭСП (ДМСО), λ_{max} , нм: 221-241, 284, 288 ($\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$; тетр.). ЯМР¹H (ДМСО-d₆, MeOH-d₄), δ , м.д.: 0.7364, 0.8061 д, 0.9494 с (12H, CH_3); 1.0294, 1.2180 2с (24H, CH_2) 1.4928, 1.7011 2 с (8H, $\text{CH}-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3$); 4.5534, 4.6184 уш. д (4H, CH); 6.6944-6.4188 (4H_A, 4H_B, C_6H_2); 3.3304 с, 3.5904, 3.7289, 3.8461 т (16H, OCH_2 ; 16H, CH_2O ; 8H, OH).

(1,4,7,10,13,16-гексаоксациклооктадекан): 18-краун-6 или **18CR6**; ACS reagent (Sigma-Aldrich) либо «ч.д.а» (РФ) – цвет белый, т.пл. = 38-39°C. Состав (%): $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6$. Перед использованием сушили над P_2O_5 в CH_2Cl_2 при т. кип. = 40°C в пистолете Фишера и цеолитами в вакуумном эксикаторе. ЯМР¹H (CHCl_3 -d, CH_2Cl_2 -d₂), δ , м.д.: 3.75-3.82 м (24H, OCH_2). ИКС (осуш. ваз. масло), ν , см^{-1} : 2922, 2854, 2726 (CH_2); 1456, 1418 $\delta(\text{CH}_2)$; 1376, 1352, 1316 $\omega(\text{CH}_2)$; 1140, 1120п, 1092 [(COC)_{as}, (CC)_{CR}]; 993, 968, 945 [(COC)_s + $\rho(\text{CH}_2)$ + (CC)_{CR}]; 858, 816 [пульс. краун-кольца, $\rho(\text{CH}_2)$ + (CO)]; 550, 464 [$\delta(\text{COC})$, $\delta(\text{CCO})$];

{2,5,8,15,18,21-гексаоксотрицикло[20.4.0.0^{9,14}]-гексакоза-1(22),8,11,13,23,24-гексаен}: дибензо-18-краун-6 или **DB18CR6**; ACS reagent (Sigma-Aldrich) либо «ч.д.а» (РФ) – цвет белый, т.пл. = 163-164°C. Состав (%): $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6$. Сушили цеолитами перед использованием. ЯМР¹H (CHCl_3 -d, CH_2Cl_2 -d₂), δ , м.д.: 3.75 м (8H, OCH_2); 3.89 м (8H, OCH_2); 6.98 д, 7.05д, 7.25 д, 7.40 д (8H, ArH). ИКС (осуш. ваз. масло), ν , см^{-1} : 3062 (CH)_{AR}; 2922, 2856, 2726 (CH_2); 1596, 1510, 1490 (CC)_{AR}; 1456, 1418 $\delta(\text{CH}_2)$; 1376, 1342, 1332 $\omega(\text{CH}_2)$; 1292, 1258, 1232 [$\tau(\text{CH}_2)$, (PhOC)_s, (PhOC)_{as}]; 1170, 1132, 1124, 1080, 1062, 1046, 1042, 1026 [$\delta(\text{CCH})$ _{AR}, (COC)_{as}, (CC)_{CR} + $\delta(\text{CCH})$ _{AR}]; 996, 932, 916 [(COC)_s + $\rho(\text{CH}_2)$ + (CC)_{CR}]; 900, 894, 860, 852, 842, 820, 812, 778 [пульс. краун-кольца, $\rho(\text{CH}_2)$ + (CO)]; 750, 740, 728 $\delta(\text{CH})$ ^{мпл}_{AR}; 606, 596, 558, 496 [$\delta(\text{COC})$, $\delta(\text{CCO})$].

4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-2,8,14,20-тетра[пара-(О,О-диэтилфосфоноил)фенил]-пентацикло[19.3. 1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27), 15,17, 19(26),21,23-додекаен или **K[4]P31** [205, 206]: конформация «конус», «гссс»-изомер, цвет бледно-желтый. т.пл./т. разл. >250°C. Состав (%): $\text{C}_{68}\text{H}_{76}\text{O}_{20}\text{P}_4$. ЯМР¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 1.25 т (24H, CH_3 , $J=7$); 3.98 м (16H, CH_2); 5.69 с (4H, CH); 6.17 с (4H, $o\text{-CH}_{\text{аром}}$, C_6H_2); 6.84 с (4H, $m\text{-CH}_{\text{аром}}$, C_6H_2);

7.30 д (8H, *o*-CH_{аром}, C₆H₄, *J*=8.0); 7.33 д (8H, *m*-CH_{аром}, C₆H₄, *J*=8.0); 8.54 с (8H, OH). Масс-спектр: *m/z* 1359 [MM + Na].

Каликс[4]резорцины **K[4]P32**, **K[4]P33**, **K[4]P34** [207-209].

K[4]P32 выделен после обработки водного раствора **K[4]P32a** NaHCO₃ до нейтральной реакции по лакмусу фиолетовому [207]: 4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-2,8,14,20-тетраakis(4-диметиламинофенил)пентацикло [19.3.1.1^{3,7}.1^{9,14}.1^{10,15}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен: конформация «конус», «гссс»-изомер, цвет фиолетовый, т.пл./т.разл. = 211/330°C. Состав (%): C₆₀H₆₀N₄O₈. ЯМР¹H(ДМСО-d₆), δ, м.д.: 2.09 с (24H, CH₃-N-C₆H₄); 5.9 с (4H, CH); 6.17 с (4H, *o*-CH_{аром}, C₆H₂); 6.23 с (4H, *m*-CH_{аром}, C₆H₂); 6.60 д (8H, *m*-CH_{аром}, C₆H₄); 6.67 д (8H, *o*-CH_{аром}, C₆H₄); 7.55 уш. с (8H, OH).

K[4]P32a (конформация «конус», «гссс»-изомер): 4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-2,8,14,20-тетра(4-диметиламмонийхлоридфенил)пентацикло[19.3.1.13,7.19,13.115,19]октокоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26)21,23-додекаен.

K[4]P33 (конформация «конус», «гссс»-изомер): с фенил радикалом -C₆H₅ (**a**) и толил радикалом -C₆H₄-CH₃ (**б**) на нижнем ободе молекулы. Замена не влияла на взаимодействия, но улучшала растворимость лиганда в ацетоне Me₂CO:

а) 4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-5,11,17,23-тетраakis-диметиламинометил-2,8,14,20-тетра[пара-фенил]пентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен: цвет красно-оранжевый, т.пл./т.разл. = 225/330°C. Состав (%): C₆₄H₆₈N₄O₈. ЯМР¹H(ДМСО-d₆), δ, м.д.: 2.09 с (24H, CH₃-N-C); 3.85 с (8H, C_{аром}-CH₂-N); 5.9 с (4H, CH); 6.23 с (4H, *m*-CH_{аром}, C₆H₂); 6.60 д (8H, *m*-CH_{аром}, C₆H₅); 6.67 д (8H, *o*-CH_{аром}, C₆H₅); 6.87 с (4H, *p*-CH_{аром}, C₆H₅); 7.55 уш. с (8H, OH);

б) 4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-5,7,17,23-тетраakisдиметил-аминометил-2,8,14,20-тетра[пара-толил]пента-цикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен: цвет красно-оранжевый, т.пл./т.разл. = 225/330°C. Состав (%): C₆₈H₇₆N₄O₈. ЯМР¹H(ДМСО-d₆), δ, м.д.: 2.09 с (24H, CH₃-N-C); 2.12 с (12H, C_{аром}-CH₃); 3.85 с (8H, C_{аром}-CH₂-N); 5.9 с (4H, CH); 6.23 с (4H, *m*-CH_{аром}, C₆H₂); 6.60 д (8H, *m*-CH_{аром}, C₆H₄); 6.67 д (8H, *o*-CH_{аром}, C₆H₄); 7.55 уш. с (8H, OH).

K[4]P34 (конформация «конус», «гссс»-изомер.): с фенил радикалом -C₆H₅ (**a**) и толил радикалом -C₆H₄-CH₃ (**б**) на нижнем ободе молекулы. Замена не влияла на взаимодействия, но улучшала растворимость лиганда в ацетоне Me₂CO;

а) 4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-5,11,17,23-тетраakis-диэтиламинометил-2,8,14,20-тетра[пара-фенил]пентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен: цвет оранжевый, т.пл./т.разл. = 230/330°C. Состав (%): C₇₂H₈₄N₄O₈. ЯМР¹H(ДМСО-d₆), δ, м.д.: 0.71 т (24H, N-CH₂-CH₃); 2.09 с (16H, N-CH₂-CH₃); 3.65 с (8H,

$C_{аром}-CH_2-N$); 5.72 с (4H, \underline{CH}); 6.20 с (4H, $m-CH_{аром}$, C_6H_2); 6.60 д (8H, $m-CH_{аром}$, C_6H_5); 6.67 д (8H, $o-CH_{аром}$, C_6H_5), 6.87 с (4H, $n-CH_{аром}$, C_6H_5); 7.40 уш. с (8H, \underline{OH});

б) 4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-5,11,17,23-тетраakis-диэтиламинометил-2,8,14,20-тетра[пара-толил]пентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен: цвет оранжевый, т.пл./т.разл. = 230/330°C. Состав (%): $C_{76}H_{92}N_4O_8$. ЯМР¹H (DMCO-d₆), δ , м.д.: 0.71 т (24H, $N-CH_2-CH_3$); 2.09 с (16H, $N-CH_2-CH_3$); 2.22 с (12H, $C_{аром}-CH_3$); 3.65 с (8H, $C_{аром}-CH_2-N$); 5.72 с (4H, \underline{CH}); 6.20 с (4H, $m-CH_{аром}$, C_6H_2); 6.67 д (8H, $m-CH_{аром}$, C_6H_4); 6.90 д (8H, $o-CH_{аром}$, C_6H_4); 7.40 уш. с (8H, \underline{OH}).

Краун-эфиры **CR5** [210], **CR7** и **CR6**² :

Транс-4,4'-бис(диэтоксифосфорил)бифенил-18-краун-6 или **CR5**: цвет белый, т.пл. = 90°C. Состав (%): $C_{28}H_{42}O_{12}P_2$. ЭСП (MeOH), λ , нм: 276. ЯМР¹H ($CHCl_3-d$), δ , м.д.: 1.09 т (12H, $-OCH_2CH_3$, $^3J_{HH}=7.2$ Гц); 3.69 м (8H, $-OCH_2CH_3$); 3.75 м (8H, $\underline{OCH_2}$); 3.89 м (8H, $\underline{OCH_2}$); 6,98 д (2H, ArH , $^3J_{HH}=13.95$ Гц); 7.25 2д (ArH , 2H, $^3J_{PH}=5.3$ Гц); 7.40 2д (2H, ArH , $^4J_{HH}=9$ Гц, $^4J_{HP}=5.4$ Гц). ЯМР³¹P, δ_p , 19.64 м.д. ИКС (осуш. вазел. масло), ν , cm^{-1} : 1591, 1513 (CC)_{Ar}; 1459 $\delta(CH_2)$; 1406, 1326 (Ar-P); 1374, 1364 $\omega(CH_2)$; 1264 $\nu_s(ArOC)$; 1220 $\nu_{as}(ArOC)$; 1240 (P=O); 1246 $\tau(CH_2)$; 1160 $\delta(Ar)$; 1140, 1119, 1110 [(P-O-Et)+ $\nu_{as}(COC)$]; 1082, 1045, 1026, 959, 908 [$\delta(Ar)$, $\nu_s(COC)+\rho(CH_2)+(CC)_{CR}$]; 867, 844 [$\nu_{пульс}+\rho(CH_2)+(CO)$]; 795, 766 $\delta(Ar)$; 608, 582, 482, 465 $\delta(COC, CCO)$; 551, 532, 502, 424, 421, 419 $\delta(ArPO, POC)$;

Цис-4,3'-бис(динитро)бифенил-18-краун-6 или **CR6**: цвет светло-желтый, т.пл. = 242-244°C. Состав (%): $C_{20}H_{22}O_{10}N_2$. ЭСП (DMФА), λ , нм: 349 ($\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$). ЯМР¹H ($CHCl_3-d$), δ , м.д.: 3.97-3.96 м (8H, $\underline{OCH_2}$); 4.17 м (8H, $\underline{OCH_2}$); 6.80 д (2H, ArH , $J_1 = 8.9$); 7.64 д (2H, ArH , $J_2 = 2.6$); 7.82 2д (2H, ArH , $J_1 = 8.9$; $J_2 = 2.7$). ИКС (осуш. ваз. масло), ν , cm^{-1} : 3092 (CH_2)_{AR}; 2853, 2725 $\delta(CH_2)$; 1650, 1600; 1589, 1522, 1509 [(CC)_{AR} + $\nu_{AS}(NO_2)$]; 1459, 1402 $\delta(CH_2)$; 1376, 1343 $\omega(CH_2)$; 1294 [$\tau(CH_2)+\nu_s(NO_2)$]; 1277 $\nu_s(Ar-OC)$; 1224 $\nu_{AS}(Ar-OC)$; 1137, 1099, 1055 [$\delta(CCH)_{AR}$, $\nu_{as}(COC)$, (CC)_{CR}+ $\delta(CCH)$]; 996, 980, 972, 956, 940 [$\nu_s(COC) + (CC)_{CR} + \rho(CH_2) + (C-N)$]; 898, 890, 886, 877, 863, 827, 804, 806, 799, 787 [$\nu_{пульс}$, $\rho(CH_2) + (CO) + (C-N)$]; 744, 722, 693, 655, 625, 597, 552, 537, 519 [$\delta(CH)_{AR}^{HPI} + (C-N) + \delta(COC) + \delta(CCO)$];

Цис-4,3'-бис(диамино)бифенил-18-краун-6) или **CR7**: цвет белый, т.пл. = 198°C. Состав (%): $C_{20}H_{26}O_6N_2$. ЭСП (DMФА), λ , нм: 306 ($\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$). ЯМР¹H ($CHCl_3-d$), δ , м.д.: 3.83 м (8H, $\underline{OCH_2}$); 4.05 м (8H, $\underline{OCH_2}$); 6.49 д (2H, ArH); 7.19 д (2H, ArH); 7.31 2д (2H, ArH); 7.39 с (4H, NH_2). ИКС (осуш. ваз. масло), ν , cm^{-1} : 3420 $\nu_{AS}(NH)$; 3340 $\nu_s(NH)$; 3092 (CH_2)_{AR}; 2853, 2725 $\delta(CH_2)$; 1620; 1589, 1522, 1509 [$\delta(NH_2) + (CC)_{AR}$]; 1459, 1402 $\delta(CH_2)$; 1376, 1343 [$\omega(CH_2)+\omega(NH_2)$]; 1290, 1245 $\tau(CH_2)+(C-N)$; 1239 $\nu_s(Ar-OC)$; 1190 $\nu_{AS}(Ar-OC)$; 1130, 1122, 1084,

² Синтезированы к.т.н. Р.А. Хасаншиным.

1066; 1042, 1038 [$\delta(\text{CCH})_{\text{AR}}$, $\nu_{\text{as}}(\text{COC}) + \tau(\text{NH}_2)$, $(\text{CC})_{\text{CR}}$, $\delta(\text{CCH})$]; 999, 989, 970, 935, 91156, 940 [$\nu_{\text{s}}(\text{COC}) + (\text{CC})_{\text{CR}} + \rho(\text{CH}_2) + \tau(\text{NH})$]; 898, 832, 799, 787, 728 [$\nu_{\text{пульс}}$, $\rho(\text{CH}_2) + (\text{CO}) + \delta(\text{CH})^{\text{HPL}}_{\text{AR}}$].

Динатриевый комплекс 4,6-динитро-1-оксобенз-[6,5-с]-2,1,3-оксадиазолдиол-5,7 или гексааква{4,6-динитро-5,7-оксибензо[1,2-с] [1,2,5] оксадиазол 1-оксид} динатрия(I)³ обозначен как **Na₂DODNBF**: цвет желтый, т.пл./т.разл. = -/290°C. Состав (%): Na₂C₆N₄O₈(H₂O)₆.

Каликс[4]резорцин **K[4]P35** [211, 206]:

4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-2,8,14,20-тетра[пара(дифенилфосфино)фенил]пентацикло-[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен или **K[4]P35**: конформация «кресло», «rcctt»-изомер, цвет белый, т.пл./т.разл. = -/175°C. Состав (%): C₁₀₀H₇₆O₈P₄. ЯМР³¹P, δ_{P} = -7.00 м.д. ЯМР¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 5.91 с (4H, CH); 5.77, 6.55 2с (4H, *o*-C₆H₂); 6.35 ушир. с (4H, *m*-C₆H₂); 7.38 м (56 H_(аром)); 8.90 уш с (8H, OH).

Квазифосфониевые супрамолекулярные соли **K[4]P36**, **K[4]P37** [211, 206]:

4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси--2,8,14,20-тетра[пара-(трифенил)фосфониобромид]фенил]пентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен или **KP36**: конформация «кресло», «rcctt»-изомер, цвет желтый, т.пл./т.разл. = 145/190°C. Состав (%): C₁₂₄H₉₆Br₄O₈P₄. ЯМР³¹P, δ_{P} = 22.00 м.д.; ЯМР¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 5.61 с (4H, CH); 5.45, 6.23 2с (4H, *o*-CH_{аром} C₆H₂); 6.23, 6.56 2с (4H, *m*-CH_{аром} C₆H₂); 6.63 д (8 H, *o*-CH_{аром}, C₆H₄ J=8,1); 7.08 д (8 H, *m*-CH_{аром}, C₆H₄ J=8,1); 7.38 м (60 H_(аром)); 8.77 с (8 H, OH).

4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси--2,8,14,20-тетра[пара-(дифенил(диэтиламино)фосфониобромид)фенил]пентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен или **K[4]P37**: изомер «кресло», цвет желто-коричн., т.пл./т.разл. = 135/190°C. Состав (%): C₁₁₆H₁₁₆Br₄N₄O₈P₄. ЯМР³¹P, δ_{P} = 45.37 м.д. ЯМР¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 0.71 т (24H, N-CH₂CH₃); 2.09 с (16H, N-CH₂CH₃); 5.62 с (4H, CH); 5.51 6.03 2с (4H, *o*-CH_{аром} C₆H₂); 6.12, 6.32 2с (4H, *m*-CH_{аром} C₆H₂); 6.72 д (8 H, *o*-CH_{аром}, C₆H₄ J=8,1); 7.33 д (8H, *m*-CH_{аром}, C₆H₄ J=8,1); 7.38 м (40 H_(аром)); 8.33 с (8H, OH).

Растворители, используемые в синтезах, для очистки и промывки продуктов или исходных и вспомогательных веществ очищали и обезвоживали однократно либо двукратно непосредственно перед употреблением [212, 213]. Подготовительные операции и синтез проводили в атмосфере сухого аргона или азота; в большинстве синтезах использовалась техника Шленка [214].

2.2. Методы исследования

Протекание реакций контролировали методом тонкослойной хроматографии (ТСХ); индивидуальность продуктов подтверждали с помощью ТСХ, по температурам плавления

³ Синтезирован д.х.н. проф. Л.М. Юсуповой и к.х.н. Газизовой Е.И., ФГБОУ ВО «КНИТУ».

продуктов реакции и исходных веществ. ТСХ проводили на пластинах "Silufol-UV- 254" (254 нм), проявляя с помощью УФ облучения. Также использовался метод колоночной хроматографии, которую проводили с использованием силикагеля (*марки Lancaster*) в качестве неподвижной фазы (диаметр частиц 0.035-0.070 мм, размер пор 60 Å). Температуры плавления/разложения определяли на *микронагревательном столике Кофлера*, затем уточняли на основании данных из зависимостей TG/DTA/DTG или TG/DSC.

Индивидуальность синтезированных соединений также оценивали методом рентгеновской дифракции на рентгеновском дифрактометре «Ultima IV» (RIGAKU, Япония) – CoK_α -излучение, графитовый монохроматор, $2\theta/\theta$ -сканирование, интервал $6^\circ \leq \theta \leq 60^\circ$, непрерывное сканирование со скоростью 1.5 град/мин по θ и шагом 0.02 град, X-Ray 40kV/40mA.

Термическую устойчивость, тепловые эффекты и индивидуальность синтезированных соединений оценивали также совмещенным методом TG/DSC на термоанализаторе SDT Q600 или («Metler Toledo», США) в интервале температур $25 \div 300^\circ\text{C}$ и скорости нагрева в аргоне $10^\circ/\text{мин}$. либо на термоанализаторе TG–DSC1 («Metler Toledo», США) в интервале температур $25 \div 450^\circ\text{C}$ и скорости нагрева 10°C в аргоне, а также на STA 449C Jupiter (NETZSCH), совмещенном с масс-спектрометром QMS 403 C Aeolos. Дериватографические исследования проводили на дериватографе Q-1500D системы Paulik-Paulik-Erdey в интервале температур $20 \div 500^\circ\text{C}$. Использовались платиновые тигли, масса навески $50 \div 60$ мг, скорость подъема температуры $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в аргоне, эталон – оксид алюминия.

Химический анализ на содержание углерода, водорода, азота выполняли на автоматических анализаторах «EA 1108» («Carlo Erba», Италия) и EA 1112 («Thermo Finnigan Italia S.p.A.» или «Carlo Erba») либо хромато-масс-спектрометре газовом 5977B GC/MSD (Agilent Technologies); хлора – микроаналитическим методом [215]; фосфора – спектрофотометрически на фотоколориметре «ФЭК–56М–У4–2» (Россия) либо на анализаторах EA 1112 («Thermo Finnigan Italia S.p.A.» или «Carlo Erba») либо хромато-масс-спектрометре газовом 5977B GC/MSD (Agilent Technologies); металлов – методом РФС на спектрометре «СУР–02 РЕНОМ Ф1» (НТЦ Экспертцентр, Россия) или на спектрометре VRA-20L либо масс-спектрометре Elan-9000; на содержание Na– методом пламенной фотометрии. Масс-спектры ряда соединений получены на хромато-масс-спектрометре газовом 5977B GC/MSD (Agilent Technologies) либо на масс-спектрометре QMS 403 C Aeolos, совмещенном с прибором синхронного термического анализа STA 449C Jupiter (NETZSCH), а также на масс-спектрометре Elan-9000. Масс-спектры MALDI TOF получали на времяпролетном масс-спектрометре "DYNAMO MALDI TOF" («Thermo Bioanalysis Finnigan», США). Для лазерной десорбции применяли УФ-лазер (импульсный, $\lambda = 337\text{нм}$). Для разных соединений использовали разные способы подготовки образцов. Например, для соединений **30** и **31** образцы

готовили методом «высушенной капли»: смесь растворов матрицы {*para*-динитробензол *p*-C₆H₄N₂O₂ в этаноле EtOH (1% масс.)} и исследуемого продукта в метаноле MeOH (0.1% масс.) наносили на подложку, далее сушили при 40°C. Для обработки результатов использовали программное обеспечение «Structure Editor version 1.0 for Mass Spectrometry» (Robert Mistrík), <http://www.highchem.com> (программный пакет для интерпретации и обработки результатов масс-спектрального анализа молекул). Визуализацию геометрии структур проводили при помощи программы ACD/ChemSketch Freeware version 12.01 build 38526, <http://www.acdlabs.com> (бесплатный комплексный пакет визуализации химических формул). При исследованиях комплексов в качестве матрицы использовались *para*-динитробензол *p*-C₆H₄N₂O₂ (раствор в этаноле EtOH или ацетоне MeOH), 2,5-дигидроксibenзойная кислота (30% раствор в ацетонитриле MeCN).

Метод МАЛДИ используется для установления точной молекулярной массы соединения и определения элементного состава соединения. Кроме того, можно с помощью этого метода определить функциональные группы, входящие в состав вещества и установить общую структурную формулу молекулы. Спектры после каждого лазерного импульса суммируются для получения информации о молекулярной массе. Анализ вещества в методе MALDI TOF осуществляется определением массы и относительного количества ионов, образующихся при ионизации вещества или присутствующих в изучаемой смеси. Метод связан с переводом молекул образца в ионизированную форму и последующим разделением и регистрацией образующихся при этом положительных или отрицательных ионов. Метод заключается в облучении короткими лазерными импульсами образца, представляющего собой твердый раствор анализируемого соединения в органической матрице. Подбор матрицы осуществляется так, чтобы ее молекулы активно поглощали фотоны, эмитируемые УФ-лазером [216].

Для записи ИКС использовали спектрофотометры Perkin-Elmer 16 PC FT IR (область 4000–400 см⁻¹), «Specord» M-80 (Carl Zeiss, Германия, область 500-100 см⁻¹), Фурье-спектрометр «Vector 22» («Bruker», Германия, область 4000-400 см⁻¹), Фурье-спектрометр «UFS 113V» («Bruker», Германия, область 600-100 см⁻¹), Фурье-спектрометр инфракрасный EQUINOX 55 («Bruker Corporation», США, область 4000-150 см⁻¹). Образцы соединений исследовались в виде эмульсии в осушенном вазелиновом масле и/или в таблетках с KBr при комнатной температуре либо исследовались растворы (ИК-Фурье-спектрометре «Spectrum BX II» Perkin Elmer, 1600-3800 см⁻¹)

СКР регистрировали на ИК фурье-спектрометре комбинационного рассеяния RAM II на базе VERTEX 70, лазер 1.064 мкм («Bruker», Германия); образцы помещались в алюминиевую фольгу. СКР также регистрировали на спектрометре «РНО-82» («Coderg»); источник

возбуждения - гелий-неоновый лазер с $\lambda_{\text{возб}} = 632 \text{ нм}$; условия съемки образцов: ширина щели 6 см^{-1} , скорость сканирования $50 \text{ см}^{-1}/\text{мм}$; образцы помещались в стеклянные капилляры.

Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре «SE/X-2544» («Radiopan», Венгрия) при 300К и 9.020 ГГц, при этом температуру ниже 248–183К создавали испарением жидкого азота. Кристаллические образцы помещались в стеклянные капилляры.

ЯМР¹H спектры исследовали: на спектрометре высокого разрешения с фурье-преобразованием «Тесла-567А» (рабочая частота 100 МГц), импульсном фурье-спектрометре Bruker DPX-300 (Bruker, Германия), на спектрометре Bruker MSL-400» с рабочей частотой 400.13 МГц относительно сигналов остаточных протонов растворителя (¹H) с тетраметилсиланом (ТМС) в качестве внутреннего стандарта в дейтерированных растворителях {ДМСО-d₆, MeOH-d₄, Me₂CO-d₆, CHCl₃-d, CH₂Cl₂-d₂, C₂H₄Cl₂-d₄} в зависимости от растворимости изучаемых комплексов. Отнесение сигналов при изучении спектров ЯМР¹H фосфорсодержащих продуктов проводилось на основании совокупных данных ЯМР¹H- и ЯМР¹H(³¹P)- спектроскопии при подавлении расщепления на фосфоре. Спектры ЯМР¹³C регистрировали на импульсном спектрометре с Фурье-преобразованием «AS-200» («Bruker», Германия) с рабочей частотой протонов 200.13 МГц; внешний стандарт тетраметилсилан; растворители ДМСО-d₆, CHCl₃-d, t = 273-173 К. Спектры ЯМР³¹P регистрировали на приборе «Bruker MSL-400» с рабочей частотой 166.93 МГц, значения δ рассчитаны относительно внешнего стандарта (³¹P) – 85%-ной H₃PO₄.

ЭСП в УФ- и видимой области регистрировали на спектрофотометрах «СФ-2000» (ОКБ СПЕКТР, Россия в интервале 200-800 нм), «СФ-16» («ЛОМО», Россия в интервале 200-800 нм), Lambda 35 (Perkin Elmer, США в интервале 200-800 нм), «Specol-10» (в интервале 350-700 нм, Carl Zeisse, Германия), двухлучевом UV-2600i (Shimadzu Corporation, Япония в интервале 200–800 нм), КФК-2 (Россия в интервале 350-800 нм) для растворов комплексов в зависимости от растворимости изучаемого комплекса; длина оптического слоя 10 мм, концентрация веществ $1 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ М; объемы кювет 1-3 мл. Растворы сравнения – используемый для раствора растворитель.

Электропроводность (χ) растворов измеряли в соответствующих растворителях на кондуктометре «LM-301» (стандартная ячейка LM-3000, «HYDROMAT», Германия) или на иономере И-130 либо на мультитест ИПЛ-111. За нулевое значение принимали электропроводность используемого растворителя. Измерение активности ионов (H₃O⁺) для растворов при необходимости проводили на иономере И-130 или мультитест ИПЛ-111 либо рН-метре РН-673.М (стеклянный электрод ЭЛС-43-07 в качестве индикаторного и хлорсеребряный электродом ЭВЛ-1МЗ в качестве электрода сравнения). Калибровка приборов осуществлялась с

помощью стандартных буферных растворов. Определение размеров частиц осуществлялась на анализаторе частиц 90Plus/MAS (фирмы Brookhaven, длина волны лазера 635 нм).

Для определения структуры некоторых из синтезированных соединений или образуемых комплексных форм в растворе, а также для исследования свойств некоторых из каликс[4]резорцинов проводились квантовохимическое моделирование по экспериментальным данным методов исследования. Использованные расчетные алгоритмы приведены в описаниях синтезов к этим соединениям.

Анализ на содержание элементов (С, Н, N, Cl, P, Pt, Rh), спектрохимические и термохимические исследования (ИКС, СКР, ЯМР¹H, ЯМР³¹P, ЯМР¹³C, ЭПР, масс-спектрометрия, дериватография, ТГ/ДСК-анализ, порошковая дифрактография, электронная спектроскопия, кондуктометрия, динамическое светорассеяние) проводились: в лабораториях коллективного спектро-аналитического центра изучения строения, состава и свойств веществ и материалов ФГБУН ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН; на приборах кафедр неорганической химии, аналитической химии, органической химии, физической и коллоидной химии ФГБОУ ВО «КНИТУ», а также на приборах ФГАОУ ВО «К(П)ФУ; в центре коллективного пользования научным оборудованием по получению и исследованию наночастиц металлов, оксидов металлов и полимеров «Наноматериалы и нанотехнологии» при ФГБОУ ВО «КНИТУ»; в центре коллективного пользования научным оборудованием «Спецхимия, спецтехнология» при ФГБОУ ВО «КНИТУ», в центре коллективного пользования при ФГБОУ ВО МИРЭА – Российский технологический университет.

Автор выражает глубокую признательность сотрудникам вышеперечисленных приборных центров за помощь в регистрации и интерпретации спектральных данных.

2.3. Методики синтеза

Взаимодействие соединения 1 с 18CR6 и DB18CR6 в ацетоне Me₂CO, ацетонитриле MeCN, этаноле EtOH, *n*-бутаноле *n*-BuOH. Изучение взаимодействий в системах «**18CR6**–органический растворитель–соединение 1» и «**DB18CR6**–органический растворитель–соединение 1» проводили методом насыщения; растворители — Me₂CO, MeCN, EtOH, *n*-BuOH. Исследовались растворы со следующими соотношениями исходных веществ: объемное соотношение (C_{CR*})/ (C₁) в мл (t = 25°C): 3: 1, 2.5: 1, 2: 1, 1.5: 1, 1: 1, 0:1; 1: 1.5, 1: 2, 1: 2.5; 1: 3, где CR* – **18CR6** или **DB18CR6**. Начальные концентрации C_{18CR6}, C₁ = 1·10⁻³ М в *n*-BuOH, EtOH и Me₂CO; C_{DB18CR6}, C₁ = 1·10⁻⁴ М в Me₂CO; C_{DB18CR6}, C₁ = 1·10⁻³ М в MeCN.

Параллельно для серий равновесных растворов проводили измерения оптической плотности. ЭСП растворов снимались в области λ = 350-600 нм, шаг 5 нм и при λ = 440-460 нм. Растворы сравнения – соответствующие очищенные органические растворители. Оптическую

плотность (А) растворов измеряли с точностью 0.003 (ед. оптической плотности); точность определения составляла $\pm 2\%$. Для измерений электропроводности в химический стакан помещался рабочий раствор (~ 10.0 мл) с определенной C_{CR^*} / C_1 . Перемешивали 1 мин. на магнитной мешалке. Измерение электропроводности проводили при $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Воспроизводимые значения потенциалов электрода устанавливались в течение 2-15 мин.

Взаимодействие соединения 3 с 18CR6 и DB18CR6 в нитрометане MeNO₂, ацетонитриле MeCN, 1,2-дихлорэтане C₂H₄Cl₂. Синтез соединений 5-8, 6б. Расчет для синтезов соединений 5-8, 6б приведен для исходных веществ в соотношении 1: 1 (в молях). Использовалась техника Шленка.

а). Синтез $\{2[\text{PtCl}_3 \cdot \text{MeNH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4]^+ \cdot [\text{Pt}_2\text{Cl}_6]^{2-}\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (соединение 5) или гидрат гексахлородиплатинат(II) бис{триэтиленгликольметиламинтрихлорид платины(IV)}; синтез $\{2[\text{H}_2\text{Cl} \cdot 18\text{CR6}]^+ \cdot [\text{Pt}_2\text{Cl}_{10}]^{2-}\} \cdot 2(\text{OH}_3\text{Cl})$ (соединение 6) или дигидроксонияхлорид декахлородиплатинат(IV) бис{18-краун-6-(хлорония)}.

Соединение 3 (0.6 г или 1.78 ммоль) вакуумировали при 180°C в колбе, которую затем заполнили аргоном и добавили 18CR6 (0.48 г или 1.8 ммоль), растворенного в 10 мл MeNO₂. Раствор краснел и выпадал мелкокристаллический осадок черного цвета, который промыли смесью нитрометана и бензола (MeNO₂+C₆H₆, 1:1) и высушили в вакууме над Al₂O₃ до постоянной массы (соединение 5): черный цвет, выход 0.7 г (25 %); т.пл/т.разл = - /183°C. Состав (%): C₁₄H₃₆Cl₁₂N₂O₉Pt₄. Найдено, %: C 10.72; H 1.98; Cl 26.98; N 1.89; Pt 49.00. Вычислено, %: C 10.62; H 2.28; Cl 26.93; N 1.77; Pt 49.30.

В растворе, отделенном от черных кристаллов и поставленном в вакуум-эксикатор, выросли мелкие рассыпающиеся кристаллы в виде плоских пластинок (соединение 6): горчичный цвет, выход 0.8 г (31 %), т.пл/т.разл = - /160°C. Состав (%): C₂₄H₅₈Cl₁₄O₁₄Pt₂. Найдено, %: C 19.77; H 3.98; Cl 34.11; Pt 26.77. Вычислено, %: C 19.77; H 3.98; Cl 34.11; Pt 26.77.

б). Аналогично пункту (а) при проведение реакций между соединениями 3 и 18CR6 в ацетонитриле MeCN выделены два продукта:

$\{[\text{PtCl}_2 \cdot 2(\text{MeCN}) \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6]^{2+} \cdot [\text{Pt}_2\text{Cl}_{10}]^{2-}\} \cdot 2(\text{MeCN}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ (соединение 7) или гидрат диацетонитрил декахлородиплатинат-(IV)-{пентаэтиленгликоль-диацетонитрил-дихлоридплатины(IV)}: желтый цвет, выход 1.2 г (47%), т.пл/т.разл = -/220°C. Состав (%): C₁₈H₃₄Cl₁₂N₄O₇Pt₃. Найдено, %: C 15.12; H 2.38; Cl 29.81; N 3.92; Pt 40.94. Вычислено, %: C 15.12; H 2.38; Cl 29.81; N 3.92; Pt 40.94.

$\{3[\text{H}_3\text{O} \cdot 18\text{CR6}]^+ \cdot [\text{Pt}_2\text{Cl}_{10}]^{2-} [\text{PtCl}_5 \cdot \text{MeCN}]^- \cdot 2(\text{MeCN})\} \cdot 3(\text{MeCN})$ (соединение 8) или триацетонитрил диацетонитрил ацетонитрилопентахлороплатинат(IV) декахлородиплатинат(IV) трис{18-краун-6-(гидроксония): оранжевый цвет, выход 1.3 г (33%), т.пл/т.разл. =

152/169°C. Состав (%): C₄₈H₉₉Cl₁₅N₆O₂₁Pt₃. Найдено, %: С 26.03; Н 4.47; Cl 24.14; N 3.83; Pt 26.00. Вычислено, %: С 26.03; Н 4.47; Cl 24.07; N 3.80; Pt 26.44.

в). Синтез $\{[4((\text{MeNH}_3) \cdot (\text{DB18CR6}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}))]^+ \cdot [\text{PtCl}_3(\text{OH})]^{2-} \cdot [\text{Pt}_2\text{Cl}_{10}]^{2-}\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (соединение **6б**) или гидрат декахлородиплатинат(IV) гидроксотрихлороплатинат(II) тетраакис{(хлорэтил-добензо-18-краун-6)-метиламмоний}.

Соединение **3** (0.6 г или 1.78 ммоль) нагрели в вакууме при 180°C в колбе, которую затем заполнили сухим аргоном и добавили **DB18CR6** (0.63 г или 1.75 ммоль) в 15 мл нитрометана MeNO₂. При нагревании и перемешивании из раствора выпадал осадок серо-зеленого цвета. При дальнейшем проведении реакции цвет раствора переходил в темно-вишневый. Осадок отделили от раствора декантированием. В растворе, отделенном от серо-зеленого осадка и поставленном в вакуум-эксикатор, выросли мелкие рассыпающиеся кристаллики (соединение **6б**): желто-горчичный цвет, выход 0.8 г (31%), т.пл/т.разл.=154/173°C. Состав (%): C₉₂H₁₃₅Cl₁₇N₄O₂₆Pt₃. Найдено, %: С 38.04; Н 4.25; Cl 20.47; N 1.90; Pt 20.18. Вычислено, %: С 38.08; Н 4.65; Cl 20.81; N 1.93; Pt 20.18.

Физико-химические характеристики соединений **5-8, 6б** приведены подробно в тексте диссертации в параграфах 3.2.2, 3.2.3.

Квантовохимические расчеты⁴ проведены для определения структуры платиносодержащего металлоцикла в соединении **5** с помощью программного пакета «Gaussian 03» [217] по экспериментальным данным в рамках теории функционала плотности с использованием «гибридного» нелокального функционала B3LYP с градиентными поправками [218-221]. Электронная оболочка атома платины (4s4p5d6s6p) описывалась непосредственно дважды расщепленным (DZ) базисным набором и эффект внутренних электронов учитывался посредством релятивистского псевдопотенциала Хэя-Вадта [222]. Для описания валентных электронов атомов С, О, N и Н применялся стандартный базисный набор D95V [223]. Геометрия соединений оптимизировалась без ограничения по симметрии. Наличие энергетического минимума подтверждалось с помощью анализа рассчитанных частот ИКС. Отсутствие мнимых значений частот или малое их значение в колебательном спектре свидетельствовало о том, что оптимизированная структура соответствует минимумам на многомерной поверхности полной энергии. На основе проведенного термодинамического анализа получены полные энтальпии и свободные энергии Гиббса.

Взаимодействие соединения 2 с 18CR6 и DB18CR6 в ацетонитриле MeCN, 1,2-дихлорэтане C₂H₄Cl₂, хлороформе CHCl₃. Синтез соединений 9-13. Расчет для синтезов

⁴ Квантовохимические расчеты проведены совместно с к.х.н. доцентом Т. М. Зинкичевой при консультативном руководстве д.х.н. профессора Р.Р. Назмутдинова

соединений **9-13** приведен для исходных веществ в соотношении 1:1 (в молях). Расчет проводился на брутто-формулу $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$. Использовалась техника Шленка.

а). Синтез $\{[2(\text{H}_3\text{O})\cdot 4(18\text{CR6})\cdot 2(\text{H}_2\text{O})\cdot 2(\text{NH}_3)]^+ \cdot [\text{Pt}_2\text{Cl}_{10}]^{2-}\}$ (соединение **9**) или декахлородиплатинат(IV) диамминдиаква-тетраakis-{18-краун-6} дигидроксония.

Соединение **2** (0.25 г или 0.61 ммоль) нагрели (60°C, 30 мин, вакуум) в колбе, которую затем заполнили аргоном до атмосферного давления, добавили **18CR6** (0.168 г или 0.64 ммоль) и 10 мл MeCN. Перемешивали при температуре не более 60°C до окончания изменения окраски и образования вещества (~1.5 ч). После декантации в горячем состоянии от растворителя промыли MeCN и бензолом C_6H_6 . Сушили над активированным Al_2O_3 в вакууме до постоянной массы (соединение **9**): оранжевый цвет,; выход 0.7 г (60 %); т.пл/ т.разл.= -/174°C. Состав (%): $\text{C}_{48}\text{H}_{112}\text{Cl}_{10}\text{N}_2\text{O}_{28}\text{Pt}_2$. Найдено, %: С 30.25; Н 5.97; Cl 18.60; N 1.47; Pt 20.43. Вычислено, %: С 30.17; Н 5.87; Cl 18.60; N 1.47; Pt 20.43. ЯМР¹H (CHCl₃-d или CH₂Cl₂-d₂), δ, м.д.: 3.75-3.82 м (24H, OCH₂); 3.93-3.99 м (24H, -OCH₂); 4.01-4.03 м (24H, -OCH₂); 4.15-4.19 м (24H, -OCH₂); 4.61-5.32 уш. 2д (4H, H₂O); 10.73-10.78 уш. 2т (6H, H₃O⁺). ИКС (осуш. ваз. масло), ν, см⁻¹: 3300 (H₂O); 2920, 2880, 2856 (CH₂); водородные связи 2176-1760; 1580 δ(НОН); 1496/1456, 1404 (C=C)/ δ(CH₂); 1376, 1328, 1352, 1324 ω(CH₂); 1140, 1128, 1100п, 1096, 1024, 1012 ν_{as}(COC), (CC)_{CR}; 988, 960 ν_s(COC)+ρ(CH₂)+ (CC)_{CR}; 858, 816 ν_(пульс), ρ(CH₂)+(CO); 608, 480δ(COC), δ(CCO); 500, 428 [Pt^{II}-C₂H₄]⁺ δ(CCl); 326 (Pt^{IV}-Cl), 248 (Pt-μ-Cl).

б). Синтез $\{[2(18\text{CR6})\cdot 6(\text{H}_2\text{O})\cdot 2(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2)] \cdot [\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)]^{2+} \cdot [\text{Pt}_2\text{Cl}_{10}]^{2-}\}$ (соединение **10**) или декахлородиплатинат(IV)этиленплатина(II)-бис(дихлорэтан)-гексааквади{18-краун-6}.

Синтез соединения **10** проводился аналогично синтезу соединения **9**, но в качестве растворителя использовали 1,2-дихлорэтан ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$), в котором предварительно растворяли **18CR6**. Соединение **10**: желтый цвет, выход 0.79 г (36 %); т.пл/т.разл.b= 80/161°C. Состав (%): $\text{C}_{30}\text{H}_{72}\text{Cl}_{14}\text{O}_{18}\text{Pt}_3$. Найдено, %: С 19.95; Н 3.94; Cl 27.67; Pt 33.00. Вычислено, %: С 19.98; Н 4.00; Cl 27.58; Pt 32.46. ЯМР¹H (CHCl₃-d или CH₂Cl₂-d₂), δ, м.д.: 3.75-3.82 м (24H, -OCH₂); 3.93-3.99 м (24H, -OCH₂); 4.67-5.39 уш. м (12H, H₂O). ИКС (осуш. ваз. масло), ν, см⁻¹: 3300 (H₂O); 2920, 2880, 2856 (CH₂); водородные связи 2176-1760; 1580 δ(НОН); 1496/1456, 1404 (C=C)/ δ(CH₂); 1376, 1328, 1352, 1324 ω(CH₂); 1140, 1128, 1100п, 1096, 1024, 1012 ν_{as}(COC), (CC)_{CR}; 988, 960ν_s(COC)+ρ(CH₂)+(CC)_{CR}; 858, 816 ν_(пульс), ρ(CH₂)+(CO); 608, 480 δ(COC), δ(CCO); 500, 428 [Pt^{II}-C₂H₄]⁺ δ(CCl); 326 (Pt^{IV}-Cl), 248 (Pt-μ-Cl).

в). Синтез $\{[2(\text{H}_3\text{O})\cdot 4(18\text{CR6})\cdot 4(\text{H}_2\text{O})\cdot (\text{CHCl}_3)]^+ \cdot [\text{Pt}_2\text{Cl}_{10}]^{2-}\}$ (соединение **11**) или декахлородиплатинат(IV) трихлорметантетрааква-тетраakis-{18-краун-6}-дигидроксония. Синтез соединения **11** проводился аналогично синтезу соединений **9-10**, но в качестве растворителя использовали CHCl_3 .

Соединение **11**: оранжевый цвет, выход 0.75 г (60 %), т.пл/т.разл = 51/130°C. Состав (%): $C_{49}H_{111}Cl_{13}O_{30}Pt_2$. Найдено, %: С 33.48; Н 6.24; Cl 26.98; Pt 21.98. Вычислено, %: С 33.44; Н 6.31; Cl 26.24; Pt 22.18. ЯМР¹H ($CHCl_3$ -d или CH_2Cl_2 -d₂), δ , м.д.: 3.72-3.79 м (24H, $-OCH_2$); 3.95-3.99 м (24H, $-OCH_2$); 4.11-4.19 м (24H, $-OCH_2$); 4.23-4.29 м (24H, $-OCH_2$); 4.62-5.31 уш. 4д (8H, H_2O); 10.71-10.79 уш. 2т (6H, H_3O^+). ИКС (осуш. ваз. масло), ν , cm^{-1} : 3400 (H_2O); 3190 (H_3O^+); 2920 (CH_2); водородные связи 1896; 1536 $\delta(H_3O^+)$; 1560 $\delta(НОН)$; 1456, 1404 $\delta(CH_2)$; 1376 $\omega(CH_2)$; 1088 $\nu_{as}(COC)$, (CC); 988, 956 $\nu_s(COC)+\rho(CH_2)+(CC)_{CR}$; 896, 867, 840 $\nu_{(пульс)}$, $\rho(CH_2)+(CO)$; 467 $\delta(COC)$, $\delta(CCO)$; 395 $\delta(CCl)$; 324 ($Pt^{IV}-Cl$); 239 ($Pt-\mu-Cl$).

г). Синтез $\{[2(H_3O) \cdot 4(DB18CR6) \cdot 2(H_2O) \cdot 2(NH_3)]^+ \cdot [Pt_2Cl_{10}]^{2-}\}$ (соединение **12**) или декахлоридиплатинат(IV) диамминдиаква-тетраakis- $\{д$ ибензо-18-краун-6 $\}$ дигидроксония.

Соединение **2** (0.25 г или 0.61ммоль) и **DB18CR6** (0.22 г или 0.61 ммоль) вакуумировали при температуре не более 60°C в течении 30 мин, колбу заполнили сухим аргоном и добавили 10 мл MeCN. Перемешивали при температуре не более 60°C до окончания изменения окраски и образования осадка (~1 ч), который промыли смесью MeCN+C₆H₆. Сушили в вакууме до постоянной массы над Al₂O₃ (соединение **12**): желтый цвет, выход 0.19 г (22%); т.пл/т.разл.= – /178°C. Состав (%): $C_{80}H_{112}Cl_{10}N_2O_{28}Pt_2$. Найдено, %: С 41.93; Н 4.88; Cl 15.26; N 1.20; Pt 17.00. Вычислено, %: С 41.87; Н 4.88; Cl 15.48; N 1.22; Pt 17.01. ЯМР¹H ($CHCl_3$ -d или CH_2Cl_2 -d₂), δ , м.д.: 3.75-3.79 м (8H, OCH_2); 3.82-3.84 м (8H, OCH_2); 3.92-3.94 м (8H, $-OCH_2$); 3.97-3.99 м (8H, $-OCH_2$); 4.05-4.09 м (8H, $-OCH_2$); 4.11-4.13 м (8H, $-OCH_2$); 4.17-4.23 м (8H, $-OCH_2$); 4.25-4.30 м (8H, $-OCH_2$); 6.98-7.11 4д, 7.19-7.23 4д, 7.25-7.29 4д, 7.38-7.43 4д (24H, ArH); 4.61-5.32 уш. 2д (H_2O , 4H); 10.73-10.78 уш. 2т (6H, H_3O^+). ИКС (осуш. ваз. масло), ν , cm^{-1} : 2392 (CH_2); водородные связи 2340-2376; 2112, 1672, 1536 [$(H_3O)^+$, $\delta(H_3O)^+$]; 1672, 1540 [$\delta_{as}(NH_3)$, $\delta_s(NH_3)$]; 1648 $\delta(НОН)$; 1594, 1504, 1484 (CC)_{AR}; 1452, 1428, 1400 $\delta(CH_2)$; 1390, 1376, 1360, 1356, 1340, 1320, 1304 $\omega(CH_2)$; 1254, 1224, 1208 [$\tau(CH_2)$, $\nu_s(PhOC)$, $\nu_{as}(PhOC)$]; 1172, 1124, 1098, 1084, 1072, 1058 [$\delta(CCH)_{AR}$, $\nu_{as}(COC)$, (CC)_{CR}+ $\delta(CCH)_{AR}$]; 980, 952 [$\nu_s(COC)+\rho(CH_2)+(CC)_{CR}$]; 870, 836, 830, 820, 798 [$\nu_{(пульс)}$, $\rho(CH_2)+(CO)$]; 782, 762, 742 $\delta(CH)^{HPL}_{AR}$; 660 (Pt^{IV} – аром .кольцо); 602, 577, 515 $\delta(COC)$, $\delta(CCO)$; 333 ($Pt^{IV}-Cl$), 262 ($Pt-\mu-Cl$).

д). Синтез $\{[(DB18CR6) \cdot 6(H_2O)] \cdot [Pt(C_2H_4)]^{2+} \cdot [Pt_2Cl_{10}]^{2-}\}$ (соединение **13**) или декахлоридиплатинат(IV) этиленплатина(II)-гексаакваби- $\{18$ -краун-6 $\}$.

Колбу с соединением **2** (0.25 г или 0.61ммоль) вакуумировали при температуре не более 60°C (30 мин), заполнили сухим аргоном и добавили раствор **DB18CR6** (0.22 г или 0.61ммоль) в 10 мл 1,2-дихлорэтана C₂H₄Cl₂. Перемешивали при температуре не более 60°C до окончания изменения окраски и кристаллизации вещества (1 ч). Продукт быстро промыли смесью 1,2-дихлорэтана и бензола (C₂H₄Cl₂+C₆H₆), затем сушили в вакууме над Al₂O₃ до постоянной массы

(соединение **13**): зеленый цвет, выход 0.71 г (51%); т.пл./т.разл. = -180°C . Состав (%): $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{Cl}_{10}\text{O}_{12}\text{Pt}_3$. Найдено, %: С 18.19; Н 2.65; Cl 24.18; Pt 40.00. Вычислено, %: С 18.38; Н 2.79; Cl 24.72; Pt 40.74. ЯМР¹H (CHCl_3 -d или CH_2Cl_2 -d₂), δ , м.д.: 3.75-3.79 м (8H, $-\text{OCH}_2$); 3.82-3.84 м (8H, $-\text{OCH}_2$); 6.93 д, 7.12 д, 7.26 д, 7.38 д (8H, ArH); 4.60-5.35 уш. м (12H, H₂O). ИКС (осуш. ваз. масло), ν , cm^{-1} : 2928 (CH_2); водородные связи 2292-23392; 1500 ($\text{C}=\text{C}$); 1648 $\delta(\text{HOH})$; 1504, 1492 (CC)_{AR}; 1456, 1416 $\delta(\text{CH}_2)$; 1376, 1336 $\omega(\text{CH}_2)$; 1252, 1224, 1208 [$\tau(\text{CH}_2)$, $\nu_s(\text{PhOC})$, $\nu_{as}(\text{PhOC})$]; 1168, 1128 [$\delta(\text{CCH})_{AR}$, $\nu_{as}(\text{COC})$, (CC)_{CR}+ $\delta(\text{CCH})_{AR}$]; 988, 952 [$\nu_s(\text{COC})$ + $\rho(\text{CH}_2)$ + $(\text{CC})_{CR}$]; 872 [$\nu_{\text{пультс}}$, $\rho(\text{CH}_2)$ + (CO)]; 784, 764, 744 $\delta(\text{CH})^{\text{HPL}}_{AR}$; 660 (Pt^{IV} – аром. кольцо); 602, 577, 515 $\delta(\text{COC})$, $\delta(\text{CCO})$; 332 ($\text{Pt}^{\text{IV}}-\text{Cl}$), 254 ($\text{Pt}-\mu-\text{Cl}$); 486 [$\text{Pt}^{\text{II}}-\text{C}_2\text{H}_4$]+ $\delta(\text{CCl})$.

Ряд физико-химических характеристик для соединений **9-13** приведен в тексте диссертации в параграфе 3.2.1 и на рисунках А.1-А.4 Приложения А.

Взаимодействие соединений 1 и K[4]P30 в ацетоне Me_2CO и хлороформе CHCl_3 .
Синтез соединения 14. Синтез соединения **14** проводился в разных растворителях и при разных условиях с использованием техники Шленка. Расчет исходных веществ и выход продуктов для **K[4]P30: 1 = 1: 8** (в молях).

{**KP[4]30**·4[RhCl₂]} (соединение **14**) или октахлоро- μ -{4,6,10,12,16,18,22,24-октакис(2'-гидроксиэтокси)-2,8,14,20-тетрапентилпентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен} тетрародий(III): т.пл./т.разл. = $195/236^{\circ}\text{C}$.

а). Синтез соединения **14** в Me_2CO (соединение **14а**).

Соединение **1** (0.19 г или 0.72 ммоль) растворяли в Me_2CO (10 мл, 30 мин, аргон, цвет вишневый), добавили суспензию **K[4]P30** (0.1 г или 0.089 ммоль в Me_2CO , 10 мл). Цвет красно-вишневый изменялся на коричнево-бордовый. Перемешивали ~ 90 мин при температуре кипения растворителя; реакционная масса цвета не изменила. Оставили под аргоном на 60 часов. Выпал мелкодисперсный осадок, его промыли Me_2CO и EtOH. Сушили в вакууме 40°C (0.06 Торр) над Al_2O_3 до постоянной массы (соединение **14а**): цвет темно-розовый; выход 0.063 г (~ 40 %); т.пл./т. разл. = $195^{\circ}\text{C} / 236^{\circ}\text{C}$.

б). Синтез соединения **14** в смеси $\text{Me}_2\text{CO} + \text{CHCl}_3$ (соединения **14б**, **14в**).

Соединение **1** (0.19 г или 0.72 ммоль) растворяли в Me_2CO (25 мл, 30 мин, аргон, цвет вишневый), добавили раствор **K[4]P30** в хлороформе CHCl_3 (10-20 мл в 0.1 г или 0.089 ммоль). Перемешивали ~90 мин при температуре кипения растворителя. Цвет красно-вишневый изменялся на коричнево-бордовый. После перемешивания реакционная масса цвет не изменяла. Оставили под аргоном на 60 часов. Реакционная масса отчетливо расслоилась на осадок и фильтрат. Осадок темно-розового цвета отфильтровали и промыли Me_2CO и EtOH. Сушили в вакууме 40°C (0.06 Торр) над Al_2O_3 до постоянной массы (соединение **14б**), выход 0.027 г (17%). Из фильтрата (непрозрачный коричнево-бордовый раствор) после охлаждения до

минусовой температуры и перекристаллизации из бензола C_6H_6 , выпал продукт темно-розового цвета (соединение **14в**), со временем рассыпающийся на мелкодисперсный осадок; выход 0.041 г (~ 25 %). Продукты **14б**, **14в** имеют т.пл/ т.разл. = 195°C/ 236°C.

Продукты **14а**, **14б**, **14в** имеют одинаковый состав (соединение **14**), %: $C_{64}H_{96}Cl_8O_{16}Rh_4$. Найдено, %: С 42.51; Н 5.43; Cl 15.97; Rh 22.87. Вычислено, %: С 42.29; Н 5.29; Cl 15.64; Rh 22.69.

Организацию молекул **K[4]P30** изучали методами ИКС и ДСР в четареххлористом углероде CCl_4 , $CHCl_3$, Me_2CO , ДМСО. Снятые ИКС образцов сравнивались с данными квантовохимических расчетов частот нормальных колебаний **K[4]P30**. Отсутствие мнимых значений частот или малое значение в колебательном спектре свидетельствует, что оптимизированные структуры соответствует минимумам на многомерной поверхности полной энергии.

Квантовохимические расчеты ⁵ проведены для выявления выгодной конформации **K[4]P30** с помощью программного пакета «Gaussian 09» [224] по экспериментальным данным методом B3LYP с градиентными поправками (базис LanL2DZ, модель поляризуемого континуума PCM) [219, 225-226] со статической ДП = 2.2280 (CCl_4). Оптимизация первоначальной геометрии **K[4]P30** и ее расчеты проводились на уровне полуэмпирического метода PM3. После оптимизации геометрий конформеров проводился единичный квантовохимический расчет при фиксированной геометрии ядер (Single point calculation). Затем выбран конформер с наименьшей энергией. Более точные расчеты этого конформера проведены с использованием стандартного атомного базисного набора 6-31G (d, p) и с учетом влияния растворителя.

Квантовохимические расчеты⁶ модельных молекул **K[4]P30** и **14** в программе HyperChem проведены для уточнения структуры соединений по данным экспериментальных методов анализа (ИКС, СКР, ЯМР¹H). Расчеты проводились при полной оптимизация геометрии исследуемых молекулярных структур без ограничения по симметрии с использованием метода молекулярной механики (ММ+) [227].

Ряд физико-химических характеристик (ЯМР¹P, ИКС, СКР, ЭПР, ЭСП и т.д.) для соединений **K[4]P30** и **14** приведены подробно в параграфе 3.3 и на рисунках А.5-А.19 Приложения А.

Изучение организации молекул K[4]P31, K[4]P32, K[4]P33 в этаноле EtOH и ацетоне Me₂CO. Организацию молекул **K[4]P31 K[4]P32-K[4]P33** изучали методами ЭС,

⁵ Квантовохимические расчеты проведены совместно с к.х.н. доцентом Т.М. Зинкичевой и магистром А.Р. Бакировым при консультативном руководстве д.х.н. профессора Р.Р. Назмутдинова

⁶ Квантовохимические расчеты проведены совместно с д.х.н. проф. А.Р. Хаматгалимовым (ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН);

кондуктометрии, ДСР в этаноле EtOH и ацетоне Me₂CO. ЭСП растворов **K[4]P** сняты на спектрофотометре «СФ-2000» (толщина поглощающего слоя 10 мм, объем кюветы 3 мл; $C_{K[4]P31} = 0.025 \cdot 10^{-3} - 0.11 \cdot 10^{-3}$ М). Электропроводность растворов **K[4]P** снята на кондуктометре «LM-301» (T = 298 К; $C_{K[4]P31} = 0.002 \cdot 10^{-3} - 10 \cdot 10^{-3}$ М); измерения проводили после перемешивания магнитной мешалкой в течение 1 мин (объем раствора 10 мл) За нулевое значение принимали электропроводность используемого для раствора растворителя. Определение размеров⁷ частиц **K[4]P** осуществляли на анализаторе частиц 90Plus/MAS (Brookhaven).

Квантовохимические расчеты⁸ проведены для выявления структуры и выгодной конформации для **K[4]P32** и **K[4]P33** по экспериментальным данным в рамках теории функционала плотности с использованием «гибридного» нелокального функционала B3LYP с градиентными поправками [218-221], встроенными в программный пакет «Gaussian-09» [224]. Для описания валентных электронов атомов С, О, N, H применяли стандартный базисный набор D95V [223]. Геометрию структур оптимизировали без ограничения по симметрии. Наличие энергетического минимума на поверхности потенциальной энергии подтверждали анализом рассчитанных частот нормальных колебаний. Влияние среды учитывали в рамках модели РСМ (Polarizable Continuum Model). Отсутствие мнимых значений частот или малое их значение в колебательном спектре свидетельствовало о том, что оптимизированная структура соответствует минимумам на многомерной поверхности полной энергии. На основе проведенного термодимического анализа были получены полные энтальпии и свободные энергии Гиббса.

Физико-химические данные по изучению организации молекул **K[4]P31** и **K[4]P33** приведены соответственно в параграфах 4.1. и 4.3.

Взаимодействие соединений 1 и K[4]P31 в этаноле EtOH и ацетоне Me₂CO. Синтез соединений 15-16. Расчет исходных веществ, выход продуктов **15-16** приведен для **K[4]P31**: **1** = 1: 4 (в молях). Использовалась техника Шленка.

а). Синтез {**K[4]P31'**·4(RhCl₄)·**K[4]P31'**} (соединение **15**) или гексадекахло-бис-{(4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-2,8,14,20-тетра[пара-(О-этил-О-гидроксифосфоноил)фенил] пентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23 додекаен)}тетрародий(III).

Соединение **1** (0.08 г или 0.0304 ммоль) растворяли в ацетоне Me₂CO (10 мл, 15 мин, аргон, цвет вишневый). Добавили суспензию **K[4]P31** (0.101 г или 0.076 ммоль) в ацетоне Me₂CO (10 мл, бледно-желт.) при перемешивании (аргон). Цвет раствора изменился на

⁷ Исследования по динамическому светорассеянию (ДСР) проведены совместно с инженером управления по получению и модификации наночастиц ФГБОУ ВО «КНИТУ» П.В. Гришиным.

⁸ Квантовохимические расчеты проведены совместно с к.х.н. доцентом Т.М. Зинкичевой при консультативном руководстве д.х.н. профессора Р.Р. Назмутдинова

травянисто-зеленый, выпал осадок, который сразу растворялся. Цвет раствора мгновенно перешел в коричнево-желтый и выпадал мелкокристаллический осадок темно-коричневого цвета. Перемешивали 60 мин при 50-56°C и оставили на 12 часов. Продукт промыли C₆H₆. Сушили в вакууме 40°C (0.06 Торр) над Al₂O₃ до постоянной массы (соединение **15**): темно-коричневый цвет, выход 0.079 г (~30 %); т.пл./т.разл. = 195/215°C. Состав (%): C₁₂₀H₁₁₂Cl₁₆O₄₀P₈Rh₄. Найдено, %: С 42.14; Н 3.58; Cl 16.30; Р 7.21; Rh 12.06. Вычислено, %: С 42.11; Н 3.27; Cl 16.61; Р 7.25; Rh 12.05. ЯМР¹H (DMCO-d₆, MeOH-d₄), δ, м.д.: 1.21, 1.24, 2т (12H, 12H, CH₃); 3.95, 3.99, 2м (8H, 8H, CH₂); 5.69 с (8H, CH); 6.24 с (8H, *o*-CH_{аром}, C₆H₂); 6.86 с (8H, *m*-CH_{аром}, C₆H₂); 7.23, 7.25, 2д (8H, 8H, *o*-CH_{аром}, C₆H₄); 7.28, 7.30, 2д (8H, 8H, *m*-CH_{аром}, C₆H₄); 8.45, 8.52 уш. 2с (4H, 4H, OH), 8.64, 8.93 уш. 2с (4H, 4H, OH).

б). Синтез {K[4]P31·(Rh₂Cl₆)} (соединение **16**) или гексахлоро-μ-{(4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-2,8,14,20-тетра[пара-(О,О-диэтилфосфоноил)фенил]пентацикло-[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)} диродий(III).

Соединение **1** (0.079 г или 0.2998 ммоль) растворяли в этаноле EtOH (10 мл) в течение 15 мин., пропуская аргон (цвет темно-красный). Затем добавили суспензию K[4]P31 (0.1 г или 0.075 ммоль) в этаноле (10 мл, бледно-желт.) при перемешивании (аргон). Цвет раствора перешел в коричневый. Перемешивали при 70-75°C ~ 10 часов. Окончание реакции фиксировали по образованию осадка (коричневый цвет). Продукт промывали EtOH, сушили в вакууме 40°C (0.06 Торр) над Al₂O₃ до постоянной массы (соединение **16**): коричневый цвет, выход 0.094 г (~71%); т.пл/ т.разл. = 150/ 212°C. Состав (%): C₆₈H₇₆Cl₆O₂₀P₄Rh₂. Найдено, %: С 46.54; Н 4.29; Cl 12.16; Р 6.98; Rh 11.8. Вычислено, %: С 46.50; Н 4.33; Cl 12.14; Р 7.06; Rh 11.74. ЯМР¹H (DMCO-d₆), δ, м.д.: 1.25 т (24H, CH₃); 3.98 м (16H, CH₂); 5.69 с (4H, CH); 6.18 с (4H, *o*-CH_{аром}, C₆H₂); 6.87 с (4H, *m*-CH_{аром}, C₆H₂); 7.32 д (8H, *o*-CH_{аром}, C₆H₄); 7.34 д (8H, *m*-CH_{аром}, C₆H₄); 8.54 уш. с (8H, OH). Масс-спектр: m/z 1755 [MM]⁰.

Взаимодействие соединений 4 и K[4]P31 в этаноле EtOH и ацетоне Me₂CO. Синтез соединений 17-18. Расчет исходных веществ, выход продуктов **17-18** приведен для K[4]P31: **4** = 1: 2 (в молях). Использовалась техника Шленка.

а). Синтез {K[4]P31·2[Rh₂(AcO)₄]} (соединение **17**) или октаацетато-μ-{(4,6,10,12,16,18,22,24-Октагид-рокси-2,8,14,20-тетра[пара-(О,О-диэтилфосфоно-ил)фенил]пентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)} тетрародий(II).

К раствору соединения **4** (0,106 ммоль,) в Me₂CO добавили суспензию K[4]P31 (0.053 ммоль) в ацетоне Me₂CO (перемешивание ~7 часов при 50-55°C, аргон). Конец реакции фиксировали по окончанию изменения окраски раствора. Раствор упаривали в вакууме. Полученный осадок отфильтровали, отмыли от примесей EtOH. Сушили в вакууме 40 °C (0,06

T_{topp}) над Al_2O_3 до постоянной массы (соединение **17**): светло-коричневый цвет: выход 0.150 г (~60 %); т.пл/т.разл. = $-/235^\circ\text{C}$. Состав (%): $\text{C}_{84}\text{H}_{100}\text{O}_3\text{P}_4\text{Rh}_4$. Найдено, %: С 45.32; Н 4.12; Р 6.11; Rh 18.50. Вычислено, %: С 45.40; Н 4.50; Р 5.59; Rh 18.56. ЯМР¹Н (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 1.23, 1.27, 2т (12Н, 12Н, CH_3); 2.2 с (12Н, $^{13}\text{CCH}_3$); 2.05 с (12Н, $^{13}\text{CCH}_3$); 3,95-3.98 м (16Н, CH_2); 5.67 с (4Н, CH); 6.18 с (4Н, *o*- $\text{CH}_{\text{аром}}$ C_6H_2); 6.87 с (4Н, *m*- $\text{CH}_{\text{аром}}$ C_6H_2); 7.31 д (8Н, *o*- $\text{CH}_{\text{аром}}$, C_6H_4); 7.35 д (8Н, *m*- $\text{CH}_{\text{аром}}$, C_6H_4); 8.36 уш. с (8Н, ОН).

б). Синтез $\{\text{K}[\mathbf{4}]\text{P31} \cdot [\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]\}$ (соединение **18**) или тетраацетато- μ -{(4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси--2,8,14,20-тетра[пара-(О,О-диэтилфосфоноил)фенил]пентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)}; диродий(II).

Раствор соединения **4** (0.078 г или 0.075 ммоль) в 10 мл этанола EtOH перемешивали ~15 мин (аргон, цвет раствора темно-зеленый), добавили суспензию **K[4]P31** (0.1 г или 0.075 ммоль, бледно-желт) в EtOH. Перемешивали ~15 часов при 55–58°C (аргон). Конец реакции фиксировали по окончанию изменения окраски раствора и образованию осадка. Растворитель удаляли в вакууме, осадок перекристаллизовывали из диэтилового эфира Et_2O и сушили в вакууме над Al_2O_3 до постоянной массы (соединение **18**): коричневый цвет, выход 0.065 г (54%); т.пл/т.разл. = 200/275°C. Состав (%): $\text{C}_{76}\text{H}_{88}\text{O}_{28}\text{P}_4\text{Rh}_2$. Найдено, %: С 52.52; Н 4.98; Р 7.12; Rh 11.59. Вычислено, %: С 51.29; Н 4.95; Р 6.97; Rh 11.59. ЯМР¹Н (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 1.25 т (24Н, CH_3); 2.1 с (12Н, $^{13}\text{CCH}_3$); 3.98 м (16Н, CH_2); 5.69 с (4Н, CH); 6.18 с (4Н, *o*- $\text{CH}_{\text{аром}}$ C_6H_2); 6.86 с (4Н, *m*- $\text{CH}_{\text{аром}}$ C_6H_2); 7.30, 7.33, 2д (4Н, 4Н, *o*- $\text{CH}_{\text{аром}}$, C_6H_4); 7.36, 7.38 2д (4Н, 4Н, *m*- $\text{CH}_{\text{аром}}$, C_6H_4); 8.52 уш. с (8Н, ОН). Масс-спектр: m/z 1778 [MM]⁰.

Физико-химические характеристики (ЯМР¹Р, ИКС, СКР, ЭПР, ЭСП и т.д.) для соединений **15-18** приведены подробно в тексте диссертации в параграфах 4.1, 4.2. и на рисунках А.20-А.25 Приложения А.

Взаимодействие соединений 1 и CR5 в среде (этанол+хлороформ) и взаимодействие соединений 4 и CR5 в этаноле EtOH. Синтез соединения **19-20**. В синтезах использовалась техника Шленка.

Синтез $\{[\text{RhCl}_4(\text{OH}_2)] \cdot [(\text{H}_3\text{O})_2(\text{CR5})] \cdot [\text{RhCl}_4(\text{OH}_2)]\}_n$ (соединение **19**) или октахлородиаква- μ -{*транс*-4,4'-бис(диэтоксифосфорил)бифенил-18-краун-6(дигидроксония)} диродий(III).

Соединение **1** (0.1г или 0.38ммоль) растворяли в EtOH (~10 мл, 15 мин, аргон, цвет - темно-красный). Добавили раствор **CR5** (0.12 г или 0.2 ммоль, CHCl_3 , аргон). Цвет раствора изменялся на коричневый. Перемешивали ~ 6 часов при 60-65°C. Окончание реакции фиксировали по окончанию изменения окраски реакционной смеси и образованию осадка. Реакционную массу оставляли на льду. Из реакционной смеси выпадали мелкие коричневые

кристаллы, которые отфильтровывали и промывали смесью EtOH+CHCl₃, C₆H₆; сушили в вакууме при 40°C (0.06 Торр) над Al₂O₃ до постоянной массы (соединение **19**): темно-коричневый цвет, выход 0.1 г (~43.5 %); т.пл. = 226°C. Состав (%): C₂₈H₅₂Cl₈O₁₆P₂Rh₂. Найдено, %: C 28.19; H 4.39; Cl 23.50; P 5.24; Rh 17.32. Вычислено, %: C 28.09; H 4.35; Cl 23.75; P 5.18; Rh 17.22. Масс-спектр: m/z 1197[MM-2H₃O⁺+K]⁺.

Синтез {[Rh₂(AcO)₄](H₂O)₂(**CR5**)}·[Rh₂(AcO)₄]_n (соединение **20**) или октаацетато-μ-{*транс*-4,4'-бис(диэтоксифосфорил)бифенил-18-краун-6(диаква)}тетрародий(II).

Соединение **4** (0.1 г или 0.21 ммоль) растворяли в EtOH (10 мл, 15 мин., аргон, цвет - темно-зеленый). Добавили **CR5** (0.07 г или 0.12 ммоль, EtOH, аргон). Перемешивали ~ 3 часов при 50-55°C. Окончание реакции фиксировали по окончанию изменения окраски реакционной смеси. Реакционную смесь оставили под вакуумом, из которой выпал мелкокристаллический осадок голубого цвета. Его отфильтровали и промыли EtOH, C₆H₆; сушили в вакууме при 40°C (0.06 Торр) над Al₂O₃ до постоянной массы (соединение **20**): голубой цвет, т.пл./т.разл. = 200/210°C, выход 0.08 г (~ 47 %). Состав (%): C₄₄H₇₀O₃₀P₂Rh₄. Найдено, %: C 34.58; H 4.29; P 3.91; Rh 26.62. Вычислено, %: C 34.02; H 4.51; P 3.99; Rh 26.55. Масс-спектр: m/z 1555 [MM-2H₂O+K]⁺.

Физико-химические характеристики (ЯМР¹H, ЯМР¹P, ИКС, СКР, ЭПР, ЭСП, и т.д.) для соединений **19–20** приведены подробно в тексте в параграфах 5.1, 5.2. и на рисунках А.29-А.38 Приложения А.

Взаимодействия соединения 4 с K[4]P33, K[4]P32, K[4]P34 в ацетоне Me₂CO и этаноле EtOH. Синтез соединений 21-25. Расчет веществ для синтеза, выход продуктов **21–25** приведены для **K[4]P: 4 = 1: 1** (в молях). Использовалась техника Шленка.

а). Синтез {**K[4]P33**·4[Rh₂(AcO)₄]·4EtOH} (соединение **21**) или тетраэтанолгексадекаацетато{4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-5,11,17,23-тетраakis-диметил аминометил-2,8,14,20-тетра[пара-фенил]пентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,14}.1^{10,15}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен}окта-родий(II).

Соединение **4** (0.078 г или 0.16 ммоль) растворяли в EtOH (10 мл, 15 мин, аргон, зелено-голубой). Добавили спиртовой раствор соединения **K[4]P33** (0.1 г или 0.098 ммоль, красно-оранжев.). Перемешивали дробно ~ 15-20 ч при 55-56°C в атмосфере аргона. Окончание реакции фиксировали по прекращению изменения окраски реакционной среды и образованию бордово-малинового осадка. Растворитель удаляли в вакууме, осадок промывали EtOH, перекристаллизовывали из диэтилового эфира Et₂O и сушили в вакууме над Al₂O₃ до постоянной массы (соединение **21**): бордово-малиновый цвет, выход ~55%; т.пл./т.разл. = -/230°C. Состав (%): C₁₀₄H₁₄₀N₄O₄₄Rh₈. Найдено, %: C 41.99; H 4.65; N 1.9; Rh 27.78. Вычислено, %: C 41.99; H 4.71; N 1.88; Rh 27.73. ЯМР¹H (DMCO-d₆), δ, м.д.: 2.0-2.15 м (24H, CH₃-N-C;

12H, $^{Et}CH_3$); 2.2-2.3 м (48H, $^{Ac}CH_3$); 3.1-3.9 м (8H, $C_{аром}-CH_2-N$; 8H, $^{Et}CH_2$); 5.9-6.7 {(уш.с., 4H, CH), (уш.с., 4H, $m-CH_{аром}$, C_6H_2)}; 6.60 д (8H, $m-CH_{аром}$, C_6H_5); 6.67 д (8H, $o-CH_{аром}$, C_6H_5); 6.87 с (4H, $n-CH_{аром}$, C_6H_5); 7.9-8.5 уш. м (12H, OH).

б) Синтез $\{4Me_2CO \cdot K[4]P33 \cdot 2[Rh_2(AcO)_4]\}$ (соединение **22**) или октаацетатотетрадиметилкетон {(4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-5,11,17,23-тетрааксидиметил-аминометил-2,8,14,20-тетра[пара-толил]пентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)}-тетрародий(II).

Соединение **4** (0.18 г или 0.38 ммоль) растворили в Me_2CO (20 мл, ~ 15 мин., аргон). Затем добавили суспензию соединения **K[4]P33** (0.1 г или 0.093 ммоль, ацетон Me_2CO , красно-оранжевый цвет). Цвет раствора становился красно-зеленым. Перемешивали при 55–58°C в атмосфере аргона дробно ~15 ч. Постепенно происходило выпадение осадка малинового цвета. Осадок промывали бензолом и сушили в вакууме над Al_2O_3 до постоянной массы (соединение **22**): малиновый цвет, выход 0.12 г (~58 %), т. пл./т.разл. = –/250°C. Состав (%): $C_{96}H_{124}N_4O_{28}Rh_4$. Найдено, %: C 51.87; H 5.59; N 2.50; Rh 18.37. Вычислено (%): C 52.55; H 5.66; N 2.55; Rh 18.8. ЯМР¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 2.01-2.09 м (24H, CH_3-N-C); 2.12 с (12H, $C_{аром}-CH_3$); 2.05-2.6 м (24H, $^{Ac}CH_3$; 24H, $^{Me_2CO}CH_3$); 3.3-3.6 м (8H, $C_{аром}-CH_2-N$); 5.9-6.7 {(уш. с 4H, CH), (уш. с 4H, $m-CH_{аром}$, C_6H_2)}; 6.60 д (8H, $m-CH_{аром}$, C_6H_4); 6.67 д (8H, $o-CH_{аром}$, C_6H_4), 8.1 уш. с (4H, OH); 7.55 уш. с (4H, OH).

в) Синтез $\{K[4]P34 \cdot 4[Rh_2(AcO)_4] \cdot 4EtOH\}$ (соединение **23**) или тетраэтанолгексаацетато-{4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-5,11,17,23-тетрааксидиэтиламинметил-2,8,14,20-тетра-[пара-фенил]пентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)октародий(II).

Спиртовой раствор соединения **4** (0.078 г или 0.075 ммоль) перемешивали в EtOH (10 мл, ~15 мин, аргон). Добавили спиртовой раствор **K[4]P34** (0.1 г или 0.088 ммоль, оранж.). Перемешивали 15÷20 часов при 55-58°C в атмосфере аргона. Окончание реакции фиксировалось по окончанию изменения окраски реакционной среды и образованию осадка (лиловый). Растворитель удаляли в вакууме, осадок перекристаллизовывали из Et_2O ; далее сушили в вакууме над Al_2O_3 до постоянной массы (соединение **23**): лиловый цвет, выход 0.065 г (60%), т.пл./т.разл. = –/265°C. Состав (%): $C_{112}H_{156}N_4O_{44}Rh_8$. Найдено, %: C 43.85; H 5.26; N 1.98; Rh 26.72. Вычислено, %: C 43.58; H 5.06; N 1.82; Rh 26.72. ЯМР¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 0.75-1.1 м (24H, $N-CH_2CH_3$); 1.3–1.5 м (12H, $^{Et}CH_3$); 2.0-2.1 м (16H, $N-CH_2CH_3$); 2.2-2.3 м (48H, $^{Ac}CH_3$); 3.1-3.94 м (8H, $C_{аром}-CH_2-N$; 8H, $^{Et}CH_2$); 5.7-6.6 {(уш.с. 4H, CH), (уш.с. 4H, $m-CH_{аром}$, C_6H_2)}; 6.60 д (8H, $m-CH_{аром}$, C_6H_5); 6.67 д (8H, $o-CH_{аром}$, C_6H_5), 6.87 с (4H, $n-CH_{аром}$, C_6H_5); 7.5-7.8 уш. с (12H, OH).

г) Синтез $\{4\text{Me}_2\text{CO}\cdot\text{K}[4]\text{P34}\cdot 2[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]\}$ (соединение **24**) или октаацетатотетрадиметилкетон{4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-5,11,17,23-тетраакисдиэтил-аминометил-2,8,14,20-тетра-[пара-фенил]пентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,14}.1^{10,15}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен}тетрародий(II).

Соединение **4** (0.18 г или 0.38 ммоль) растворили в Me_2CO (20 мл, ~ 15 мин., аргон). Затем добавили суспензию соединения **K[4]P34** (0.1 г или 0.093 ммоль, оранжев.) в Me_2CO . Наблюдалось изменение цвета реакционной массы от зелено-голубой до красно-зеленой. Перемешивали при 55-58°C в атмосфере аргона дробно ~15 ч. Реакционную смесь перемешивали при 55-58°C дробно в атмосфере аргона ~15 ч. Постепенно происходило выпадение осадка фиолетового цвета. Осадок промывали EtOH , C_6H_6 , сушили в вакууме над Al_2O_3 до постоянной массы (соединение **24**): фиолетовый цвет, выход 70%, т.пл./т.разл. = 235°C. Состав (%): $\text{C}_{100}\text{H}_{132}\text{N}_4\text{O}_{28}\text{Rh}_4$. Найдено, %: С 53.35; Н 5.81; N 2.44; Rh 18.25. Вычислено, %: С 53.38; Н 5.87; N 2.49; Rh 18.33. ЯМР¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 0.70-0.98 м (24H, N-CH₂CH₃); 2.0-2.1 м (16H, N-CH₂CH₃); 2.2-2.6 м (24H, ^{Ac}CH₃; 24H, ^{Me₂CO}CH₃) 3.65-3.75 м (8H, C_{аром}-CH₂-N); 5.7-6.6 {(уш.с. 4H, CH), (уш.с. 4H, m-CH_{аром}, C₆H₂)}; 6.60 д (8H, m-CH_{аром}, C₆H₅); 6.67 д (8H, o-CH_{аром}, C₆H₅), 6.87 с (4H, n-CH_{аром}, C₆H₅); 7.40 уш. с (4H, OH); 7.9 уш. с (4H, OH).

д) Синтез $\{\text{K}[4]\text{P32}\cdot 4[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]\}$ (соединение **25**) или гексаацетато-μ-{{4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-2,8,14,20-тетраакис(4-диметиламино)фенилпентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,14}.1^{10,15}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен}}октародий(II).

Спиртовой раствор соединения **4** (0.078г или 0.16 ммоль) перемешивали в EtOH (10 мл, ~15 мин, аргон, цвет зеленый). Затем добавляли спиртовой раствор соединения **K[4]P32** (0.1 ммоль, фиолетовый цвет) Перемешивали дробно ~15-20 часов при 55-58°C в атмосфере аргона. Окончание реакции фиксировалось по прекращению изменения окраски до черного цвета реакционной среды и образованию осадка черного цвета. Растворитель удаляли в вакууме, осадок промывали этанолом и перекристаллизовывали из диэтилового эфира Et_2O , сушили в вакууме над Al_2O_3 до постоянной массы (соединение **25**): черный цвет, выход 75%; т.пл./т.разл. ~ 275/330°C. Состав (%): $\text{C}_{92}\text{H}_{100}\text{N}_4\text{O}_{40}\text{Rh}_8$. Найдено, %: С 40.47; Н 3.81; N 2.05; Rh 30.21. Вычислено, %: С 40.53; Н 3.67; N 2.06; Rh 30.25. ЯМР¹H(ДМСО-d₆), δ , м.д.: 2.05 с (24H, CH₃-N-C_{аром}); 2.09-2.15 м (24H, ^{Ac}CH₃); 2.2-2.3 м (24H, ^{Ac}CH₃); 5.9-6.7 {(уш.с. 4H, CH), (уш.с. 4H, m-CH_{аром}, C₆H₂), (уш.с. 4H, o-CH_{аром}, C₆H₂)}; 6.60 д (8H, m-CH_{аром}, C₆H₄); 6.67 д (8H, o-CH_{аром}, C₆H₄).

Физико-химические характеристики (ИКС, СКР, ЭПР, ЭСП, дериватографические исследования и т.д.) для соединений **21-25** приведены подробно в параграфе 4.4, рисунок А.28 Приложения А.

Взаимодействие соединений 1 и K[4]P33 в ацетоне Me₂CO и этаноле EtOH. Синтез соединений 26-27. Расчет веществ для синтеза, выход продуктов **26-27** приведены для **K[4]P33: 1 = 1: 4** (в молях). Использована техника Шленка.

а). Синтез $\{\mathbf{K[4]P33} \cdot 4[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{O}_2^-)_2(\text{Cl}^-)]\}$ (соединение **26**) или октахлоротетрапероксо{(4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-5,11,17,23-тетракисдиметиламинометил-2,8,14,20-тетра[пара-толил]пента цикло-[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]}октакоза-1(25),3,5,7(28), 9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)}тетра-родий(III).

Соединение **1** (0.098 г или 0.37 ммоль) растворяли в Me₂CO (20 мл, 30 мин, аргон, цвет вишневый). Затем в аргоне при перемешивании добавили суспензию **K[4]P33** в Me₂CO (0.1 г или 0.093 ммоль, 20 мл, красно-оранж.); цвет изменился на темно-розовый. Перемешивали в течение 30 мин при температуре 50-55°C. Реакционную массу оставили на 48 часов под аргонном. Выпал осадок темно-малинового цвета, раствор над осадком прозрачный. Полученный продукт промыли Me₂CO, EtOH, C₆H₆ в атмосфере аргона. Сушили в вакууме 40°C (0.06 Торр) над Al₂O₃ до постоянной массы (соединение **26**): бордовый цвет, выход 0.082 г (~ 46%); т.пл./т.разл. = 218/243°C. Состав (%): C₆₈H₇₆Cl₈O₁₆N₄Rh₄. Найдено, %: C 42.98; H 3.98; Cl 14.98; N 3.00; Rh 22.00. Вычислено, %: C 42.95; H 4.00; Cl 14.95; N 2.95; Rh 21.68. ЯМР¹H (DMCO-d₆), δ, м.д.: 2.09-2.12 м (24H, CH₃-N-C); 2.15 с (12H, C_{аром}-CH₃); 3.61-3.85 м (8H, C_{аром}-CH₂-N); 5.89-5.92 уш.с (4H, CH), 6.23-6.27 уш. с (4H, м-CH_{аром}, C₆H₂); 6.60 д (8H, м-CH_{аром}, C₆H₄); 6.67 д (8H, о-CH_{аром}, C₆H₄); 7.55 уш. с (8H, OH).

б). Синтез $\{\mathbf{K[4]P33} \cdot [\text{Rh}_4\text{Cl}_{12}(\text{OH}_2)_4]\}$ (соединение **27**) или тетраакваоктахлоро-μ-тетрахлоро{(4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-5,11,17,23-тетракисдиметиламинометил-2,8,14,20-тетра[пара-толил]пентацикло-[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]}октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27), 15,17,19(26),21,23-додекаен)}тетрародий(III).

Соединение **1** 0.098 г (0.373 ммоль) растворяли в этаноле (20 мл) в течение 30 мин., одновременно пропуская аргон (цвет раствора темно-красный). Затем в аргоне и при перемешивании добавили раствор **K[4]P33** (0.1 г или 0.093 ммоль) в EtOH оранжевого цвета (20 мл). При перемешивании в течение 7 часов при температуре ~75°C окраска реакционной среды переходила в бордово-коричневую с образованием осадка. Из реакционной смеси удаляли растворитель в вакууме, далее полученный продукт промывали этанолом, бензолом в атмосфере аргона и сушили в вакууме 40°C (0.06 Торр) над Al₂O₃ до постоянной массы (соединение **27**): бордово-коричневый цвет, выход 0.092 г (~50 %), т.пл./т.разл. = 200/212°C. Состав (%): C₆₈H₈₄Cl₁₂O₁₂N₄Rh₄. Найдено, %: C 41.16; H 4.29; Cl 21.57; N 2.89; Rh 20.83. Вычислено, %: C 41.08; H 4.23; Cl 21.45; N 2.82; Rh 20.75. ЯМР¹H (DMCO-d₆), δ, м.д.: 2.01-2.1 м (24H, CH₃-N-C); 2.15 с (12H, C_{аром}-CH₃); 3.61-3.85 м (8H, C_{аром}-CH₂-N); 4.67-5.39 уш. м (8H,

H_2O); 5.89-5.92 уш.с (4Н, СН), 6.23-6.27 уш. с (4Н, *m*-СН_{аром}, С₆Н₂); 6.60 д (8Н, *m*-СН_{аром}, С₆Н₄); 6.67 д (8Н, *o*-СН_{аром}, С₆Н₄); 7.55 уш. с (8Н, ОН).

Физико-химические характеристики (ИКС, СКР, ЭПР, ЭСП и т.д.) для **26-27** приведены подробно в параграфе 4.3, на рисунках А.26-А.27 Приложения А.

Квантовохимические расчеты для соединения **27** проведены с помощью программного пакета «Gaussian 03» [217] по экспериментальным данным в рамках теории функционала плотности с использованием «гибридного» нелокального функционала B3LYP с градиентными поправками [218-221]. Электронная оболочка атома родия (3s3p4d5s5p) описывалась дважды расщепленным (DZ) базисным набором; эффект внутренних электронов учитывался посредством релятивистского псевдопотенциала Хэя-Вадта [222]. Для описания валентных электронов атомов С, О, N, Н применялся стандартный базисный набор D95V [223]. Геометрия комплексов оптимизировалась без ограничения по симметрии. Наличие энергетического минимума на поверхности потенциальной энергии подтверждалось посредством анализа рассчитанных частот нормальных колебаний. Влияние среды (этанол) учитывалось в рамках модели PCM. Отсутствие мнимых значений частот или малое их значение в колебательном спектре свидетельствовало о том, что оптимизированная структура соответствует минимумам на многомерной поверхности полной энергии. На основе проведенного термодинамического анализа были получены полные энтальпии и свободные энергии Гиббса⁹.

Взаимодействие соединения 4 с CR6 и CR7 в среде (этанол+хлороформ). Синтез соединений 28-29. Синтез соединений **28** или **29** осуществляли смешиванием хлороформных раствора **CR6** (0.0864 г или 0.192 ммоль) или **CR7** (0.0864 г или 0.22 ммоль) с этанольным раствором **4** (0.0145г или 0.032ммоль) при избытке **CR6** или **CR7** в аргоне при температуре не выше 55-59°C в течение 3-4 часов. Окончание взаимодействия фиксировалось по окончанию изменения окраски реакционной смеси. Выдерживали под маточным раствором в аргоне. Из реакционной смеси выпадали мелкодисперсный осадок голубого цвета в случае использования **CR6** (соединение **28**) либо красно-фиолетового цвета в случае **CR7** (соединение **29**). Осадки отфильтровывали, промывали этанолом и хлороформом; сушили до постоянной массы. Использовалась техника Шленка.

а). Соединение {**CR6**·[Rh₂(AcO)₄]·**CR6**}_n·(n+2)H₂O·nEtOH (соединение **28**) или *cis*-ди{4,3'-бис(динитро)бифенил-18-краун-6}-μ-тетраацетатодиродий(II): сине-голубой цвет, т.пл. = 270°C, выход 0.015 г (~ 35%). Состав (%): C₄₈H₅₆N₄O₂₈Rh₂. Найдено, %: С 42.12; Н 4.11; N 4.09; Rh 15.31. Вычислено, %: С 42.92; Н 4.17; N 4.17; Rh 15.35. ЭСП (MeNO₂), λ, нм: 302 (нитрогр.); 342 (π→π*, n→π*); 585, 530 [π*(Rh₂)→σ*(Rh₂)]; 460, 446 [π*(Rh₂)→σ*(Rh-O)].

⁹ Квантовохимические расчеты проведены совместно с к.х.н. доцентом Т.М. Зинкичевой при консультативном руководстве д.х.н. профессора Р.Р. Назмутдинова

ЯМР¹H (CHCl₃-d), δ, м.д.: 2.05 с (12H, ^{Ac}CH₃); 2.15 с (-OCH₂; 2H); 2.41-2.48 м (-OCH₂; 8H); 2.64 с (-OCH₂; 2H); 3.82-3.89 м (-OCH₂; 8H); 4.16-4.18 т (6H; -OCH₂); 4.06-4.08 т (-OCH₂; 6H); 6.8-7.5 м (12H, ArH). ИКС (осуш. ваз. масло), ν, см⁻¹: шир. колебат. контур (3750-3600); 3415 (OH); 29233, 2823 δ(CH₂); 2354 ш.п. – водород. связи; 1646; 1589, 1552, 1516, 1480 [(CC)_{AR} + ν_{AS}(COO) + ν_{AS}(NO₂)]; 1455 δ(CH₂) + ν_S(COO); 1342 ω(CH₂); 1250 [τ(CH₂)+ν_S(NO₂)]; 1278 ν_S(Ar-OC); 1234 ν_{AS}(Ar-OC); 1138, 1097, 1057 [δ(CCH)_{AR}, ν_{AS}(COC), (CC)_{CR}]; 997, 980, 972, 929 [ν_S(COC) + (CC)_{CR} + ρ(CH₂) + (C-N)]; 900, 875, 807, 804 [ν_{пульс}, ρ(CH₂) + (CO) + (C-N)]; 744, 723, 655, 593 [δ(CH)^{hml}_{AR} + (C-N) + δ(COC) + δ(OCO)_{AcO}]; 398 (RhO)_{нитро}; 382ν_{as}(RhO); 332 ν_S(RhO). СКР (алюм. фольга), ν, см⁻¹: 347 (Rh-Rh).

б). Соединение {CR7·[Rh₂(AcO)₄]·CR7}_n·(n+2)H₂O·nEtOH (соединение **29**) или *цис*-ди{4,3'-бис(диамино)бифенил-18-краун-6}-μ-тетраацетатодиродий(II): красно-фиолетовый цвет, т. пл. = 237°С, выход 0.014 г (~30%). Состав (%): C₄₈H₆₄N₄O₂₀Rh₂. Найдено, %: С 47.08; Н 5.19; N 4.53; Rh 16.85. Вычислено, %: С 47.14; Н 5.24; N 4.58; Rh 16.86. ЭСП (MeNO₂), λ, нм: 240, 300 (ПЗМЛ - аминогруппы); 310 (π→π*, n→π*); 570, 535 [π*(Rh₂)→σ*(Rh₂)], 465, 440 [π*(Rh₂)→σ*(Rh-O)]. ЯМР¹H (CHCl₃-d), δ, м.д.: 2.09 с (12H, ^{Ac}CH₃); 2.19 с (-OCH₂; 2H); 2.39-2.46 м (-OCH₂; 8H); 2.74 с (-OCH₂; 2H); 3.82-3.89 м (-OCH₂; 8H); 3.98-4.01. т (-OCH₂; 6H); 4.06-4.08 т (-OCH₂; 6H); 6.05-6.51 м (12H, ArH); 7.19-7.43 м (8H, NH₂). ИКС (осуш. ваз. масло), ν, см⁻¹: 3358 ν_{AS}(NH); 3289 ν_S(NH); 3092 ν(CH₂)_{AR}; 2853, 2725 δ(CH₂); 1627; 1589, 1522, 1509 [δ(NH₂) + ν(CC)_{AR} + ν_{AS}(COO)]; 1485, 1456, 1415 δ(CH₂) + ν_S(COO); 1390, 1365 [ω(CH₂) + ω(NH₂)]; 1290; 1280 τ(CH₂) + (C-N); 1239 ν_S(Ar-OC); 1190 ν_{AS}(Ar-OC); 1140, 1120, 1100, 1066; 1064, 1038 [δ(CCH)_{AR}, ν_{as}(COC) + τ(NH₂), (CC)_{CR}, δ(CCH)]; 999, 989, 960, 939, 910 [ν_S(COC) + (CC)_{CR} + ρ(CH₂) + τ(NH)]; 860, 835, 806, 786, 760 [ν_{пульс}, ρ(CH₂) + (CO) + δ(CH)^{hml}_{AR}]; 412 (Rh-N); 387 ν_{as}(Rh-O); 335 ν_S(Rh-O). СКР (алюм. фольга), ν, см⁻¹: 347 (Rh-Rh).

В таблице 3 приведены данные по растворимости соединения **1** в MeNO₂ при добавке соединений **CR6** и **CR7**.

Таблица 3 – Растворимость соединения **1** в MeNO₂ (C_{CR6}, C_{CR7} = 1·10⁻² М)

Растворимость · 10 ³ (М) соединения 1	
CR6	CR7
1.9	4.1

Взаимодействия соединений 1 и 3 с Na₂DODNBF. Синтез соединений 30–31. В синтезах соединений **30–31** использовалась техника Шленка.

а). Синтез [Rh₄^{III}(C₆N₄O₈)₄Cl₁₆]₂·Rh₂₆^{III}Cl₉·3H₂O, где (C₆N₄O₈) = [DODNBF]²⁻ (соединение **30**) или тригидрат нонахлорид гексакозародия [гексадекахло-тетра-μ-{4,6-динитро-5,7-оксибензо[1,2-с] [1,2,5] оксадиазол 1-оксид}-тетрародий(III)].

Соединение **1** (0.010 г или 0.038 ммоль) растворили в 10 мл Me₂CO (50°C, аргон) до образования прозрачного тёмно-красного раствора, одновременно пропуская аргон. Na₂DODNBF (0.016 г или 0.039 ммоль) растворили в 5 мл H₂O (60°C, аргон) до образования прозрачного желтого раствора. Затем добавили раствор Na₂DODNBF в раствор соединения **1** (перемешивание, аргон). Реакционная масса приобрела оранжевый цвет. Перемешивали в течение 90 мин при ~50°C; окраска раствора перешла в жёлто-оранжевую и далее в тёмно-оранжевую. Раствор подвергли изотермическому испарению при комнатной температуре. Выпал мелкокристаллический осадок красно-оранжевого цвета, который отфильтровали и промыли последовательно небольшими порциями изопропилового спирта, хлороформа, гексана. Сушили в вакууме (0.06 torr) до постоянной массы (соединение **30**): красно-оранжевый цвет, выход 20 мг (~45%); т.пл/т.разл. = 115.75/300.56. Состав (%): C₄₈H₆Cl₄₁O₆₇N₃₂Rh₃₄ (7059.5). Найдено (%): C 8.12; H 0.09; N 6.36; Cl 20.58; Rh 49.64. Вычислено (%): C 8.16; H 0.08; N 6.35; Cl 20.62; Rh 49.61.

б). Синтез [Pt^{II}(HC₆N₄O₈) (H₂O) Cl]·10H₂O, где (C₆N₄O₈) = [DODNBF]²⁻ (соединение **31**) или декагидрат [хлороаква-{4,6-динитро-5,7-оксибензо[1,2-с][1,2,5]оксадиазол 1-оксид}-платина(II)].

Соединение **3** (0.03 г или 0.089 ммоль) растворили в 10 мл Me₂CO (50°C, аргон) до образования прозрачного коричневого раствора; Na₂DODNBF (0.04 г или 0.098 ммоль) растворили в 5.0 мл H₂O (60°C, аргон) до образования прозрачного желтого раствора. Реакционная масса приобрела желто-коричневый цвет. После перемешивания (60 мин, ~ 50°C) раствор изменил окраску на красную. Раствор подвергали изотермическому испарению при комнатной температуре. Выпал мелкокристаллический осадок красно-коричневого цвета, который отфильтровывали и промывали небольшими порциями изопропилового спирта, хлороформа, гексана. Сушили в вакууме при (0.06 torr) до постоянной массы (соединение **31**): красно-коричневый цвет, т.пл/т.разл. = -/216.99, выход 46 мг (~77%). Растворяется в ДМСО, EtOH; $\chi \cdot 10^{-6} (\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}) \sim 157$ в ДМСО (электропроводность ДМСО ~ 150). Состав, %: C₆H₂₃ClN₄O₁₉Pt. Найдено, %: C 10.54; H 3.18; N 8.22; Cl 5.16; Pt 28.49. Вычислено, %: C 10.50; H 3.35; N 8.17; Cl 5.18; Pt 28.45 (расчет по данным масс-спектрометрии). Для состава C₆H₂₂ClN₄O₁₉Pt (без протона) и структурной формулы [Pt^{II}(C₆N₄O₈) (H₂O) Cl]·10H₂O: найдено (%) – C 10.54; H 3.18; N 8.22; Cl 5.16; Pt 28.49.; вычислено (%) – C 10.52; H 3.21; N 8.18; Cl 5.18; Pt 28.49. ЭСП (ДМСО, EtOH), λ , нм: 250-280, 275, 350, 379, 460-480. ¹³C ЯМР (ДМСО-d₆, CHCl₃-d), δ , м.д.: 99.69 с (C4), 137.18 с (C9), 159.66 с (C5), 127.25 с (C6), 163.93 с (C7), 102.64 с (C8). ИКС (осуш. ваз. масло), ν , см⁻¹: 3725, 3625, 3600, 3590, 3520 (O-H)_{крист.вода}; 1648 δ (НОН)_{коорд.вода}; 1611 δ (НОН)_{кристал.вода}; 1660, 1625, 1600 [(C-Arg=O⁻) + (C8=N1→O), (C9=N3→O)]; 1570 $\nu_{\text{AS}}(\text{NO}_2)$; 1338 $\nu_{\text{S}}(\text{NO}_2)$; 1300 (C-N); 1561 (C8=N1→O); 1475 (C9=N3→O); 1377 (O-

$\text{N1}\rightarrow\text{O}$); 1474 $\nu_{\text{S}}(\text{N}=\text{O})$; 1040 $\nu_{\text{AS}}(\text{N}-\text{O})$; 1250w [(C8=N1 \rightarrow O) + (C9=N3 \rightarrow O)]; 1155 $\delta(\text{C8}=\text{N1}\rightarrow\text{O})$; 1024 $\delta(\text{C9}=\text{N3}-\text{O})$; 975 $\delta(\text{C9}-\text{C8})$; 930 $\delta(\text{N3}-\text{O})$; 760 $\delta(\text{C8}=\text{N1}\rightarrow\text{O})$; 880 $\delta(\text{N}-\text{O})$; 850 $\delta(\text{C}-\text{N})$; 723 $\delta(\text{N1}\rightarrow\text{O})$; 459 $\delta(\text{C9}=\text{N3}-\text{O})$; 410 $\delta(\text{C8}=\text{N1}\rightarrow\text{O})$; 398, 380 $\rho(\text{NO}_2)$; 446, 427 (Pt–O_{коорд.вода}); 352 (Pt–O)_{нитрато}; 255 (Pt–N3); 327 (Pt–Cl); 158 $\delta(\text{Pt}-\text{Cl})$; 122, 101 [$\delta(\text{N}-\text{Pt}-\text{Cl})+\delta(\text{O}-\text{Pt}-\text{Cl})+\delta(\text{N}-\text{Pt}-\text{O})$].

Физико-химические характеристики (ЯМР¹³C, ИКС, ЭСП, и т.д.) для соединений **30** и **31** подробно приведены в параграфе 5.4, на рисунке А.39 и в таблице А.1 Приложения А.

Взаимодействия соединений 1, 3, 4 с К[4]Р35 в ацетоне Me₂CO и этаноле EtOH. Синтез соединений 32-37. Расчет исходных веществ и выход конечных продуктов приведен для соотношений **К[4]Р35: 1 = 1: 4**, **К[4]Р35: 4 = 1: 2**, **К[4]Р35: 3 = 1: 2**. Использовалась техника Шленка.

а). Синтез {**К[4]Р35**·4[Rh^{III}(O₂⁻)₂(Cl⁻)]} (соединение **32**) или октахлоротетрапероксо{(4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-2,8,14,20-тетра[пара-(дифенил фосфино)фенил]пентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)}тетрародий(III).

Первый способ. В атмосфере аргона к раствору 0.048 ммоль **К[4]Р35** в Me₂CO при перемешивании прикапывали раствор 0.016 ммоль соединения **1**. Смесь перемешивалась ~ 4 часов при 50-55°C. Раствор упаривали в вакууме. Полученный осадок высаживали в гептан, отфильтровывали и отмывали от примесей этанолом 3x5 мл. Сушили в вакууме 40°C (0.06 Т_{топ}) над Al₂O₃ до постоянной массы (соединение **32**): желто-коричневый цвет, выход 0.087 г (~70%), т.пл./т. разл. = -/250°C.

Второй способ. Соединение **1** (0.055 г или 0.0209 ммоль) растворяли в Me₂CO (20 мл) в течение 15 мин., одновременно пропуская аргон (цвет раствора вишневый). Затем в аргоне и при перемешивании добавили суспензию **К[4]Р35** 0.08 г (0.052 ммоль) в Me₂CO (10 мл). После перемешивания (90 мин.) выпал осадок желто-коричневого цвета, который промывали Me₂CO и EtOH. Сушили в вакууме 40°C (0.06 Т_{топ}) над Al₂O₃ до постоянной массы (соединение **32**): цвет желто-коричневый, выход 0.068 г (~55%), т.пл./ т. разл. = -/250°C.

Соединение **32** – состав (%): C₁₀₀H₇₆Cl₈O₁₆P₄Rh₄. Найдено, %: С 51.03; Н 3.28; Cl 12.10; Р 5.22; Rh 17.92. Вычислено, %: С 51.02; Н 3.23; Cl 12.07; Р 5.27; Rh 17.52. ЯМР³¹P, δ_{P} = 26.12 м.д., $^1J_{\text{Rh}-\text{P}}$ = 208 Гц. ЯМР¹H (DMCO-d₆/CHCl₃-d), δ , м.д.: 5.81 с (4H; CH); 5.77, 5.78 2с (2H; o-C₆H₂); 5.83, 5.92 2с (2H; m-C₆H₂); 6.21–6.39 м (2H, o-C₆H₂; 2H, m-C₆H₂); 7.38-7.69 м (56H_(аром)); 8.95 уш с (8H, OH). Масс-спектр: m/z 2352 [MM]⁰.

б) Синтез {**К[4]Р35**·[Rh₂Cl₆]} (**35**) или гексахлоро{(4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-2,8,14,20-тетра[пара-(дифенилфосфино)фенил]пентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)}диродий(III).

Соединение **1** (0.069 г или 0.262 ммоль) растворяли в EtOH (10 мл, ~15 мин., аргон, цвет темно-красный). Затем добавили суспензию **K[4]P35** 0.1 г (0.065 ммоль) в EtOH (10 мл, аргон, перемешивание). Цвет раствора изменился на розово-желтый. Перемешивали дробно при температуре 75°C ~7 часов. Окончание реакции фиксировалось по окончанию изменения окраски реакционной среды и образованию осадка (коричневый цвет). Из реакционной смеси удаляли растворитель в вакууме, далее полученный продукт промывали EtOH и сушили в вакууме 40°C (0.06 Торр) над Al₂O₃ до постоянной массы (соединение **35**): коричневого цвета, выход 0.07 г (~57 %), т.пл./т.разл. = 200/260°C. Состав (%): C₁₀₀H₇₆Cl₆O₈P₄Rh₂. Найдено, %: C 58.30; H 3.5; Cl 10.5; P 6.72; Rh 10.00. Вычислено, %: C 57.83; H 3.66; Cl 10.27; P 5.98; Rh 9.93. ЯМР³¹P, δ_P = 25.98 м.д., ¹J_{Rh-P} = 163 Гц. ЯМР¹H (DMCO-d₆ /CHCl₃-d), δ, м.д.: 5.81 с (4H, CH); 5.77, 5.79 2с (2H, *o*-C₆H₂); 5.83, 5.92 2с (2H, *m*-C₆H₂); 6.21–6.39 м (2H, *o*-C₆H₂; 2H, *m*-C₆H₂); 7.6–7.9 м (56H_(аром)); 8.55 уш с (8H, OH). Масс-спектр: m/z 2075 [MM]⁰.

в). Синтез {**K[4]P35**·2[PtCl₄]} (соединения **33**, **36**) или октахлоро(4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-2,8,14,20-тетра[пара(дифенилфосфино)фенил]-пентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28), 9,11, 13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)диплатина(IV).

К раствору 0.0175 ммоль **K[4]P35** в EtOH (или Me₂CO) прикапывали раствор 0.03 ммоль соединения **1** (перемешивание, аргон). Смесь перемешивалась ~7 часов при ~56°C. Раствор упаривали в вакууме. Полученный осадок отфильтровывали, отмывали от примесей в зависимости от используемых в синтезе растворителей. Сушили в вакууме 40°C (0,06 T_{торр}) над Al₂O₃ до постоянной массы (соединения **33** или **36**): желто-коричневый цвет, выход 0.038 г (~58 %), т.пл./т.разл. = 155/220°C. Состав (%): C₁₀₀H₇₆Cl₈O₈P₄Pt₂. Найдено, %: C 55.00; H 3.75; Cl 12.25; P 5.40; Pt 17.91. Вычислено, %: C 54.50; H 3.45; Cl 12.90; P 5.63; Pt 17.71. ЯМР³¹P, δ_P = 25.47 м.д., ¹J_{PtP} = 3751 Гц. ЯМР¹H (DMCO-d₆ /CHCl₃-d), δ, м.д.: 5.81 с (4H, CH); 5.79, 5.81 2с (2H, *o*-C₆H₂); 5.86, 5.92 2с (2H, *m*-C₆H₂); 6.21–6.35 м (2H, *o*-C₆H₂; 2H, *m*-C₆H₂); 7.5–7.8 м (56H_(аром)); 8.70 уш с (8H, OH). Масс-спектр: m/z 2202 [MM]⁰.

г). Синтез {**K[4]P35**·2[Rh₂(AcO)₄]} (соединения **34**, **37**) или октаацетато(4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-2,8,14,20-тетра[пара(дифенилфосфино)фенил]-пентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)тетрародий(II).

К раствору 0.053 ммоль **K[4]P35** в EtOH или Me₂CO прикапывали раствор 0.106 ммоль соединения **4** (перемешивание, аргон). Смесь перемешивалась ~7 часов при 56°C. Раствор упаривали в вакууме. Полученный осадок отфильтровывали, отмывали от примесей в зависимости от используемых в синтезе растворителей. Сушили в вакууме 40°C (0,06 T_{торр}) над Al₂O₃ до постоянной массы (соединения **34** или **37**): желто-коричневый цвет, выход 0.113 г (~52 %), т.пл./т.разл. = -/245°C. Состав (%): C₁₁₆H₁₀₀O₂₄P₄Rh₄. Найдено, %: C 55.70; H 4.70; P

5.30; Rh 17.40. Вычислено, %: C 57.71; H 4.15; P 5.14; Rh 17.08. ЯМР³¹P, $\delta_P = 25.00$ м.д., $^1J_{Rh-P} = 213$ Гц. ЯМР¹H (ДМСО-d₆ /CHCl₃-d), δ , м.д.: 2.2 с (12H, ^{Ac}CH₃); 2.05 с (12H, ^{Ac}CH₃); 5.81 с (4H, CH); 5.77, 5.81 2с (2H, *o*-C₆H₂); 5.83, 5.92 2с (2H, *m*-C₆H₂); 6.21–6.37 м (2H, *o*-C₆H₂; 2H, *m*-C₆H₂); 7.3–7.8 м (56H_(аром)); 8.75 уш с (8H, OH). Масс-спектр: m/z 2412 [MM]⁰.

Взаимодействия соединений 1, 3, 4 с K[4]P36 и K[4]P37 в ацетоне Me₂CO.

Общая методика синтеза соединений **38** и **41**. К раствору 0,048 ммоль K[4]P36 или K[4]P37 в Me₂CO прикапывали раствор 0,016 ммоль соединения **1** в аргоне и перемешивании. Смесь перемешивалась ~ 4 часов при 50-55°C. Раствор упаривали в вакууме. Полученный осадок высаживали в гептан, отфильтровывали и отмывали от примесей EtOH 3x5 мл. Сушили в вакууме 40°C (0.06 T_{тоpp}) над Al₂O₃ до постоянной массы.

а). Синтез {K[4]P36'·[Rh₂Cl₆] (соединение **38**) или гексахлоро{(4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-2,8,14,20-тетра[пара-(дифенилфосфино)фенил]пентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)}диродий(III).

Соединение **38**: коричневый цвет, выход 0.038 г (~57 %), т.пл./т.разл = 195/260°C. Состав (%): C₁₀₀H₇₆Cl₆O₈P₄Rh₂. Найдено, %: C 58.30; H 3.5; Cl 10.5; P 6.72; Rh 10.00. Вычислено, %: C 57.83; H 3.66; Cl 10.27; P 5.98; Rh 9.93. ЯМР³¹P, $\delta_P = 25.78$ м.д., $^1J_{Rh-P} = 163$ Гц. ЯМР¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 5.81 с (4H, CH); 5.77, 5.79 2с (2H, *o*-C₆H₂); 5.83, 5.92 2с (2H, *m*-C₆H₂); 6.21–6.39 м (2H, *o*-C₆H₂; 2H, *m*-C₆H₂); 7.6–7.9 м (56H_(аром)); 8.55 уш с (8H, OH). Масс-спектр: m/z 2075[MM]⁰;

б). Синтез {K[4]P37'·[Rh₂Cl₆] (соединение **41**) или гексахлоро(4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-2,8,14,20-тетра[пара-(фенил(диэтиламино)фосфино)фенил]пентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)диродий(III).

Соединение **41**: темно-розовый цвет, выход 0.061 г (~60 %), т.пл./ т.разл. = -/235°C. Состав (%): C₉₂H₉₆Cl₆N₄O₈P₄Rh₂. Найдено, %: C 54.93; H 5.45; Cl 11.61; N 3.06; P 6.76; Rh 11.23. Вычислено, %: C 57.29; H 4.98; Cl 11.05; N 2.91; P 6.44; Rh 10.69. ЯМР³¹P, $\delta_P = 71.00$ м.д., $^1J_{Rh-P} = 140$ Гц. ЯМР¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 0.71 т (24H, N-CH₂CH₃); 2.09 с (16H, N-CH₂CH₃); 5.71 с (4H, CH); 5.77, 5.81 2с (2H, *o*-C₆H₂); 5.84, 5.92 2с (2H, *m*-C₆H₂); 6.21–6.39 м (2H, *o*-C₆H₂; 2H, *m*-C₆H₂); 7.48–7.6 м (36H_(аром)); 8.85 уш с (8H, OH).

Общая методика синтеза соединений **39** и **42**. К раствору 0.0175 ммоль K[4]P36 или K[4]P37 в Me₂CO прикапывали раствор 0.03 ммоль соединения **3** в аргоне и перемешивании. Смесь перемешивалась ~7 часов при 56°C. Раствор упаривали в вакууме. Полученный осадок отфильтровывали, отмывали от примесей EtOH 3x5 мл. Сушили в вакууме 40°C (0.06 T_{тоpp}) над Al₂O₃ до постоянной массы.

в). Синтез {KP36'·2[PtCl₄] (соединение **39**) октахлоро(4,6,10,12,16,18,22,24-Октагидрокси-2,8,14,20-тетра[пара(дифенилфосфино)фенил]пентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11, 13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)диплатина(IV).

Соединение **39**: темно-коричневый цвет, выход 0,036 г (~58 %), т.пл./т. разл. = 194/225°C. Состав (%): C₁₀₀H₇₆Cl₈O₈P₄Pt₂. Найдено, %: С 54.50; Н 3.50; Cl 12.90; P 5.60; Pt 17.70. Вычислено, %: С 54.49; Н 3.45; Cl 12.89; P 5.63; Pt 17.72. ЯМР³¹P, δ_p = 46.55 м.д., ¹J_{Pt-P} = 593 Гц. ЯМР¹H (ДМСО-d₆), δ, м.д.: 5.80 с (4H, CН); 5.79, 5.82 2с (2H, *o*-C₆H₂); 5.85, 5.94 2с (2H, *m*-C₆H₂); 6.21–6.35 м (2H, *o*-C₆H₂; 2H, *m*-C₆H₂); 7.43–7.52 м (56H_(аром)); 8.78 уш с (8H, ОН). Масс-спектр: m/z 2202 [ММ]⁰;

г). Синтез {K[4]P37'·2[PtCl₄] (соединение **42**) или октахлоро(4,6,10,12,16,18,22,24-Октагид-рокси-2,8,14,20-тетра[пара(фенил-(диэтиламино)фосфино)фенил]пентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза1(25),3,5, 7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)диплатина(IV).

Соединение **42**: коричневый цвет, выход 0.033 г (~59 %), т.пл./т.разл. = 181/250°C. Состав (%): C₉₂H₉₆Cl₈O₈N₄P₄Pt₂. Найдено, %: С 47.45; Н 4.60; Cl 13.65; N 2.65; P 6.00; Pt 18.95. Вычислено, %: 50.60; Н 4.40; Cl 13.02; N 2.57; P 5.68; Pt 17.87. ЯМР³¹P, δ_p = 23.86 м.д., ¹J_{Pt-P} = 862 Гц. ЯМР¹H (ДМСО-d₆), δ, м.д.: 0.78 т (24H, N-CH₂CH₃); 2.12 с (16H, N-CH₂CH₃); 5.68 с (4H, CН); 5.61, 6.03 2с (4H, *o*-C₆H₂); 6.12, 6.32 (4H, *m*-C₆H₂); 7.38–7.51 м (36H_(аром)); 8.83 уш с (8H, ОН). Масс-спектр: m/z 2182 [ММ]⁰.

Общая методика синтеза соединений **40** и **43**. К раствору 0,053 ммоль K[4]P36 или K[4]P37 в Me₂CO прикапывали раствор 0.106 ммоль соединения **4** (аргон, перемешивание). Смесь перемешивалась ~7 часов при 56°C. Раствор упаривали в вакууме. Полученный осадок отфильтровывали, отмывали от примесей EtOH 3x5 мл. Сушили в вакууме 40°C (0,06 T_{топп}) над Al₂O₃ до постоянной массы.

д) Синтез {K[4]P36'·2[Rh₂(AcO)₄] (соединение **40**) или октаацетато(4,6,10,12,16,18,22,24-Октагидрокси-2,8,14,20-тетра[пара-(дифенилфосфино)фенил]пентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25), 3,5,7(28), 9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)тетрародий(II).

Соединение **40**: красно-малиновый цвет, выход 0.128 г (~50.2 %), т.пл/т.разл. = 189/270°C. Состав (%): C₁₁₆H₁₀₀O₂₄P₄Rh₄. Найдено, %: С 55.80; Н 4.50; P 5.34; Rh 17.70. Вычислено, %: С 57.71; Н 4.15; P 5.14; Rh 17.08. ЯМР³¹P, δ_p = 24.00 м.д., ¹J_{RhP} = 235 Гц. ЯМР¹H (ДМСО-d₆), δ, м.д.: 2.05 с (12H, ^{Ac}CH₃); 2.17 с (12H, ^{Ac}CH₃); 5.81 с (4H, CН); 5.77, 5.81 2с (2H, *o*-C₆H₂); 5.83, 5.92 2с (2H; *m*-C₆H₂); 6.21–6.37 м (2H *o*-C₆H₂; 2H, *m*-C₆H₂); 7.3-7.8 м (56H_(аром)); 8.75 уш с (8H, ОН). Масс-спектр: m/z 2412 [ММ]⁰.

м) Синтез {K[4]P37'·2[Rh₂(AcO)₄] (соединение **43**) или октаацетато(4,6,10,12,16,18,22,24-Октагидрокси-2,8,14,20-тетра[пара-(фенил(диэтиламино)фосфино)фенил]пентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17, 19(26),21,23-додекаен)тетрародий(II).

Соединение **43**: темно-красный цвет, выход 0.116 г (~50 %), т.пл./т.разл. = 225/245°C. Состав (%): C₁₀₈H₁₂₀N₄O₂₄P₄Rh₄. Найдено, %: 50.50; H 5.63; N 2.54; P 5.63; Rh 18.70. Вычислено, %: 54.18; H 5.02; N 2.34; P 5.18; Rh 17.22. ЯМР³¹P, δ_p = 29.76 м.д., $^1J_{RhP}$ = 488 Гц. ЯМР¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 0.71 т (24H, N-CH₂CH₃); 2.09 с (16H, N-CH₂CH₃); 2.15 с (12H, ^{Ac}CH₃); 2.23 с (12H, ^{Ac}CH₃); 5.71 с (4H; CH); 5.77, 5.81 2с (2H; *o*-C₆H₂); 5.84, 5.92 2с (2H; *m*-C₆H₂); 6.21–6.39 м (2H *o*-C₆H₂; 2H, *m*-C₆H₂); 7.48-7.6 м (36H_(аром)); 8.75 уш с (8H, OH).

Физико-химические характеристики (ЯМР³¹P, ИКС, СКР, ЭСП, и т.д.) для соединений **32-43** приведены подробно в тексте диссертации в главе 6 и на рисунках. А.40, А.41, А.44, А.45, Приложение А.

2.4. Методики изучения функциональных свойств синтезированных соединений

Исследование каталитической активности соединений **32** и **26** в процессе гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты НСООН. Организация молекул **K[4]P35**, **K[4]P33** исследована в Me₂CO. Коэффициент поверхностного натяжения растворов определялся с помощью метода отрыва кольца (тензиометрия), проводилось измерение электропроводности растворов и измерение показателя преломления растворов. Температура (25.0°C) поддерживалась с помощью термостата с точностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Растворы готовили непосредственно перед исследованиями методом разбавления в интервале $C = 1 \cdot 10^{-10}$ -1·10 М. Измерение электропроводности растворов проводилось на кондуктометре LM-301 (стандартная ячейка LM-3000), измерение показателя преломления растворов – на рефрактометре ИРФ-22.

Для определения коэффициента поверхностного натяжения растворов использовались торсионные весы типа ВТ. При поднятии кольца с наружным диаметром D и шириной b , касающегося поверхности жидкости, между кольцом и поверхностью образуется пленка. Внешняя поверхность этой пленки тянет кольцо вниз с силой σD , а внутренняя поверхность – с силой $\sigma(D - b)$. В момент отрыва кольца от поверхности жидкости $F = 2\sigma(D - b)$. Зная эту силу, коэффициент поверхностного натяжения: $\sigma = F / (2 \cdot \pi \cdot (D - b))$, эрг/см². Градуировка весов проводится с помощью дистиллированной воды: в чистый стакан налить исследуемый раствор, повесить кольцо ($D = 1,50$ см $b = 0,05$ см), опустить в раствор, медленно вращать правый винт (на циферблате от 0 до 180). Зафиксировать момент отрыва кольца по циферблату, X -количество делений по циферблату в эксперименте. Неизвестное поверхностное натяжение: $F = X \cdot 72 / 180$.

Для процесса использовалась НСООН квалификации «ч.д.а.». Реакцию проводили в герметичной термостатируемой ячейке (рисунок Б.1 Приложения Б) сообщаемой с манометром и снабженной устройством для отбора проб газа, в 20 мл бинарного растворителя (FM+DO, об.%). Корпус манометра термостатировался при $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Опыты проводили при соотношениях ФМ: ДО = 10: 90, 20: 80, 30: 70 (об.%). Ячейку до и после введения в нее

вещества продували аргоном в течение 5-10 минут. Концентрацию соединений **32** и **26** варьировали в пределах $1.0 \cdot 10^{-4}$ – $5.0 \cdot 10^{-4}$ М. Концентрацию НСООН сохраняли в избытке, равной 0.5 М.

Скорость реакции измеряли по падению уровня воды в манометре, который соответствует объему выделившихся газов H_2 и CO_2 . Выделение продуктов реакции контролировалось волюмометрически и хроматографически (газо-жидкостный хроматограф типа Varian модель 3700, N_2 , Carboxen 1000, TCD).

Расчет экспериментальных данных проводили, исходя из измерений для трех повторяющихся серий экспериментов. Расчет экспериментальных данных приведен на примере соединения **32** в таблицах Б.3-Б6 и на рисунке Б.2 Приложения Б.

Спектральные наблюдения за превращениями соединений **32** и **26** в ходе реакции проводились с помощью электронной спектроскопии, ЭПР. Для соединений **32** также использована спектроскопия ЯМР³¹P. По окончании реакции комплексы выделяли, состав идентифицировали и сравнивали с введенными в реакцию.

Соединение 26а: цвет бордовый, т.пл./т.разл. = 218/243°C; электропроводность 1.5 μS (для MeOH 5-8 μS). Найдено: С 42.98, Н 3.98, Cl 14.98, N 3.00, Rh 22.00 %. $\text{C}_{68}\text{H}_7\text{Cl}_8\text{O}_{16}\text{N}_4\text{Rh}_4$. Вычислено: С 42.95; Н 4.00; Cl 14.95; N 2.95; Rh 21.68 %. ИКС (осуш. вазел. масло), ν , cm^{-1} : 3428 (O-H)_{rez}; 1601, 1551, 1493 [Ar]; 1471, 1410 [(CH_3)_{as} + $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{CH})$]; 1384, 1338 [$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ + $\omega(\text{CH}_2)$]; 1288, 1248 [$\tau(\text{CH}_2)$ + $\delta(\text{CH})$ + (C-O)]; 1126, 1190 [C-N]; 1186, 1163, 1140 [(Ar), (CH)_{CH}, ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{O}$), (C-C), $\delta(\text{CH})_{\text{Ar}}$]; 825 [$\delta(\text{CH})_{\text{Ar}}^{\text{непл}}$, (Ar), (C-C), (COC)]; 1075, 1031, 1016 [(CCC)_{AR}, (C-C), ($\text{C}_{\text{AR}}\text{O}$), (CH)_{CH}, $\delta(\text{CH})_{\text{AR}}^{\text{пл}}$]; 1027 (O-O); 553 [$\delta(\text{CCC})_{\text{Ar}}$, $\delta(\text{CCO})_{\text{Ar}}$ + rot(Ar)] + (Rh-O)_{rez}; 425 (Rh-N); 333 (Rh-Cl). ЭСП (ДМСО/ MeOH или смесь ФМ+ДО), λ , нм: 230, 245, 280, 310, 360, 380, 400, 460, 500. Спектр ЭПР: для $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{O}_2^-)]$ – $g_1 = 2.103$, $g_2 = 2.034$, $g_3 = 1.970$, $\langle g \rangle = 2.036$; ЯМР¹H (ДМСО-d₆, эталон TMC), δ , м.д.: 2.09-2.12 м (24H, $\text{CH}_3\text{-N-C}$); 2.15 с (12H, $\text{C}_{\text{аром}}\text{-CH}_3$); 3.61-3.85 м (8H, $\text{C}_{\text{аром}}\text{-CH}_2\text{-N}$); 5.89-5.92 (уш.с. 4H, CH), 6.23÷6.27 (уш.с. 4H, $m\text{-CH}_{\text{аром}}$, C_6H_2); 6.60 д (8H, $m\text{-CH}_{\text{аром}}$, C_6H_4); 6.67 д (8H, $o\text{-CH}_{\text{аром}}$, C_6H_4); 7.55 уш. с (8H, OH).

Соединение 32а: цвет желто-коричневый, т.пл./т.разл. = -/250°C; электропроводность (χ , $\text{S} \cdot 10^{-6} / \text{cm}$) = 154-152 в ДМСО (для ДМСО ~152) Найдено, %: С 51.03; Н 3.28; Cl 12.10; P 5.22; Rh 17.92. $\text{C}_{100}\text{H}_7\text{Cl}_8\text{O}_{16}\text{P}_4\text{Rh}_4$. Вычислено: С 51.02; Н 3.23; Cl 12.07; P 5.27; Rh 17.52. ИКС (осуш. вазел. масло), ν , cm^{-1} : 3180 $\nu(\text{O-H})_{\text{rez}}$; 3061 $\nu(\text{CH})_{\text{Ar}}$; 2854 $\nu(\text{CH})_{\text{CH}}$; 1599 $\nu(\text{CC})_{\text{Ar}}$; 1403, 1305 $\nu(\text{P-Ar})$ + $\delta(\text{CH})_{\text{CH}}$; 1118, 1157, 1160 { $\nu(\text{Ar})$, $\nu(\text{CH})_{\text{CH}}$, $\nu(\text{CC})$, $\nu(\text{C}_{\text{Ar}}\text{O})$, $\nu(\text{CH})_{\text{Ar}}$ } + $\nu(\text{CCC})_{\text{Ar}}$ + $\delta[\text{P}(\text{Ar})]$; 1027 $\nu(\text{OO})$; 1087, 1017, 997, 975 { $\delta[\text{P}(\text{Ar})]$ + $\delta(\text{Ar})$, $\nu(\text{CH})_{\text{CH}}$, $\nu(\text{CC})$, $\nu(\text{CO}_{\text{Ar}})$, $\nu(\text{CCC})_{\text{Ph}}$, $\nu(\text{CCO})_{\text{Ph}}$ }; 846, 837, 800, 790, 745, 695, 617 { $\nu(\text{Ar})$, $\nu(\text{COC})_{\text{Ar}}$, $\nu(\text{CC})_{\text{Ar}}$, $\delta(\text{CH})_{\text{Ar}}$ } + $\nu(\text{P-C}_{\text{Ar}})$, $\delta(\text{PC}_{\text{Ar}})$; 538, 420, 399, 304, 266, 253 { $\delta(\text{CCC})_{\text{Ar}}$, $\delta(\text{CCO})_{\text{Ar}}$ + $\delta(\text{PC}_{\text{Ar}})$ + $\delta(\text{PPh}_2)$ + (macrocyclic vibrations)}; 335 $\nu(\text{Rh-Cl}_{\text{term}})$; 225, 210 $\nu(\text{Rh-P})$. ЭСП (MeOH или смесь ФМ+ДО), λ , нм: 220-230, 245, 285, 340, 380, 410, 440,

530, 550. Спектр ЯМР³¹P: δ_P 26.12 м.д, $^1J_{RhP} = 208$ Гц. Спектр ЭПР: для $[Rh^{III}(O_2^-)] - g_1 = 2,103$, $g_2=2,028$, $g_3 = 1,974$, $\langle g \rangle = 2,035$. Спектр ЯМР¹H (ДМСО-d₆, эталон ТМС), δ , м.д.: 5.81 с (4H; СН); 5.77, 5.78 2с (2H; *o*-C₆H₂); 5.83, 5.92 2с (2H; *m*-C₆H₂); 6.21–6.39 м (2H *o*-C₆H₂; 2H; *m*-C₆H₂); 7.38-7.69 м (56H_(аром)); 8.95 уш с (8 H, ОН). Масс-спектр: m/z 2352 [MM]⁰.

Исследование каталитической активности мономеров винилового ряда. Растворители диоксан (ДО), формамид (ФМ), Me₂CO, мономеры метилметакрилат (MeMA) и винилацетат (ВА) чистили по стандартным методикам и перегоняли непосредственно перед применением. Количество используемого мономера в каждом эксперименте равно 2 мл и концентрация перекиси бензоила (ПБ) равна 0.025 г/мл (0.1106 М) оставались постоянными во всех опытах. Концентрация С₃₂ варьировали в интервале $0.5 \cdot 10^{-4}$ - $2.0 \cdot 10^{-4}$ М.

Реакцию радикальной полимеризации обоих мономеров проводили [228] с использованием дилатометра, термостатируемого при $60.0^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$. Соединение **32** первоначально растворяли в 2 мл бинарной смеси растворителей ФМ+ДО, в связи с невозможностью его равномерного распределения ни в одном из выбранных мономеров. Реакцию проводили при заполнении термостатируемого дилатометра приготовленными растворами. Измерения проводили с помощью катетометра, записывая время и показания высоты (h). Из полученных графических зависимостей $h=h(t)$ определяли значения dh/dt для расчета скорости реакции по уравнению 12:

$$V_{\text{пм}} = (10^3 \cdot \pi \cdot r^2 / V \cdot \delta_M \cdot M) \cdot (dh/dt), \text{ (моль/л} \cdot \text{с)} \quad (12)$$

где r – радиус дилатометра в см; δ_M – параметр, связанный с контракцией мономера при полимеризации и равный разности обратных величин плотностей мономера и полимера; M – молекулярная масса мономера; V — начальный объем реакционной массы в мл при температуре T , получаемый из объема при $T_0=20^\circ\text{C}$ (V_0) с учетом коэффициента теплового расширения мономера по уравнению 13:

$$V = V_0 \cdot \{1 + \alpha(T - T_0)\}, \text{ см}^3 \quad (13)$$

Порядок реакции определяли по тангенсу угла наклона зависимости скорости полимеризации от концентрации **32** в логарифмических координатах. Расчет кинетических параметров для каждого состава иницирующей системы {ПБ+соединение **32**} проводили, исходя из измерений для трех повторяющихся серий экспериментов. Пример расчета экспериментальных данных приведены в таблице Б.8 и на рисунке Б.3 Приложения Б.

Молекулярно-массовое распределение (ММР) определяли методом дробного осаждения [229]. Для выбранных мономеров растворитель – Me₂CO, осадитель – дистиллированная вода. Согласно ГОСТ 18249-72 все измерения и вычисления проводились при концентрации полимера не более 0.01 г/см³. Молекулярную массу (ММ) вычисляли с помощью уравнения

Марка-Хувика. Ошибка в определении MM_w (по максимальному отклонению точек) не превышала 10% от среднего значения.

ИКС в области $4000-450 \text{ см}^{-1}$ снимали на ИК-спектрометре «UR20» (Karl Zeiss Jena, Германия); образцы выполнены в виде тонких пленок, выкристаллизованных из ацетона с дальнейшим высушиванием на водоструйном насосе до постоянной массы. ЭСП в УФ- и видимой области записаны на спектрофотометре «СФ-16» в интервале 200-350 нм и «Specol» в интервале 350-700 нм (толщина кюветы 1 см, концентрация растворенного вещества $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$).

Изучение бактерицидных свойств. Бактерицидные свойства исследованы на воднонефтяной эмульсии (ВНЭ), отобранной с Ромашкинского месторождения Республики Татарстан и взятой в качестве питательной среды. После отстаивания ВНЭ ее обводненность составляла 50%. Использовалась галофильная культура СВБ рода *Desulfobacter*. Оптимальный диапазон роста культуры: рН 6.5-7.4, температура 20-33°С.

Брали отстоявшуюся ВНЭ в количестве 250 мл или 700 мл (обводненность – 50%). Проводили два параллельных опыта в присутствии и в отсутствии исследуемых соединений (контроль). Добавлялось также 10% чистой культуры. Наблюдения вели в течение 12 суток (или 12 месяцев); отбор клеток для наблюдений проводился в экспоненциальной фазе роста. Подробности методологии представлены в приложение В. Бактерицидную активность оценивали по степени подавления роста СВБ *Desulfobacter*, по уравнению 14:

$$S = [C_{1к} - C_{2к} / C_{1к}] \cdot 100\% \quad (14),$$

где $C_{1к}$ – концентрация биомассы в контролируемой пробе, г/л; $C_{2к}$ – концентрация биомассы в исследуемой пробе, г/л. Отрицательное значение (%) указывает на интенсификацию роста, положительное значение (%) указывает на ингибирование роста. Подробно методология изучения бактерицидных свойств приведена в таблицах В1-В19 Приложения В.

ГЛАВА 3. ОЦЕНКА РОЛИ РАСТВОРИТЕЛЯ, ЛИГАНДА И ПРИРОДЫ ИОНА МЕТАЛЛА В РЕАКЦИЯХ ХЛОРИДОВ И АКВАХЛОРИДОВ РОДИЯ(III) И ПЛАТИНЫ(IV) С 18-КРАУН-6, ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6 И ОКТА-2-ГИДРОКСИЭТИЛИРОВАННЫМ ПРОИЗВОДНЫМ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНА

Использование соединений родия в разных процессах ведет к образованию отработанных растворов сложного состава, содержащих остатки органических веществ и соединений разных металлов, в том числе МПГ, которые при разделении переходят в раствор в виде комплексных хлоридов. Использование в технологических схемах выделения, концентрирования и разделения методик осаждения комплексных хлоридов сопровождается образованием промежуточных продуктов и связано неизбежными потерями, например, при отделении родия(III) от платины(IV) [141, 143, 144]. *Развитие представлений о взаимодействиях в сложных многокомпонентных системах при участии соединений МПГ для возможности выделения в твердом виде стабильных продуктов необходимо при использовании селективных полифункциональных соединений – макрогетероциклов, в частности, краун-эфиров и каликс[4]резорцинов.* Использование макрогетероциклов для глубокого извлечения платины и родия из неводных растворов сложного состава коммерчески выгодно при использовании в малотоннажных производствах. Селективными методами выделения, концентрирования и разделения, близких по свойствам элементов, является экстракция, сорбция и молекулярное распознавание, так как они характеризуются высокой технологичностью. *При этом научной основой селективного извлечения родия и платины из объектов сложного состава при помощи каликс[4]резорцинов и краун-эфиров являются реакции комплексообразования.*

Краун-эфиры приобретают все большее значение в технологиях выделения, концентрирования и разделения МПГ, благодаря их специфической связывающей способности, стабильности комплексов и высокой эффективности в экстракции [142, 230]. Спрос на стратегически важные МПГ, в том числе родий и платину, в мире постоянно растет [158-161], в то время как разделение этих металлов является наиболее сложной задачей. Наиболее дешевыми и коммерчески выгодными из краун-эфиров являются **18CR6** и **DB18CR6**. Перспективным макрогетероциклом признана жестко организованная каликс[4]резорциновая матрица.

Аквахлориды МПГ, в частности, родия и платины в зависимости от типа используемого органического растворителя при взаимодействиях с макрогетероциклами образуют разные продукты. Важным фактором при этом является сольватирующая способность растворителей,

которая определяется их диэлектрической проницаемостью ДП (ϵ) и полярностью (μ), а также растворимость исследуемых веществ в используемых растворителях. Существенную роль играет природа используемых ионов металла, лигандов и характер донорных центров в них.

3.1. Реакции 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 с соединениями родия(III)

Согласно [124, 125] твердое соединение **1** – $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=3$ или 4) является смесью полимеров общего состава $\{(\text{H}_3\text{O}) \cdot [\text{Rh}_n\text{Cl}_{3n+3} \cdot \text{H}_2\text{O}]\}$. Взаимодействие соединения **1** с **18CR6** либо **DB18CR6** в апротонных растворителях при нагревании ведет к образованию многокомпонентных трудноразделимых продуктов, указывая на глубокое расщепление **CR**. Одной из причин, на наш взгляд, является способность родия участвовать в каталитических процессах разного рода [115], в частности, катализировать процесс расщепления эфирных связей. Аналогичный процесс наблюдается при использовании безводного RhCl_3 . Для выяснения причин подобных процессов изучены модельные системы, содержащие молярные равновесные серии $\text{C}_{\text{CR}}/\text{C}_1$ (**CR** – **18CR6**, **DB18CR6**; растворители: ацетон Me_2CO , ацетонитрил MeCN , спирты – бутанол *n*-**BuOH**, этанол **EtOH**) методами кондуктометрии и спектрофотометрии [231]. В модельных системах использованы растворители с неодинаковыми значениями ДП и μ .

Исследование методами кондуктометрии и электронной спектроскопии. Как известно [70], **18CR6** и **DB18CR6**, вступают в специфические взаимодействия с молекулами, содержащими полярные связи O–H и C–H (Me_2CO , MeCN , спирты) с образованием в растворе молекулярных комплексов типа «гость-хозяин». Обычно в таких комплексах метильные или алкильные фрагменты полярных молекул четко направлены внутрь полости цикла **CR**, где в качестве донорных центров выступают атомы кислорода. **18CR6** и **DB18CR6**, образуют также ионные комплексы с H_3O^+ типа «гость-хозяин» [80].

Для системы «**18CR6**– Me_2CO –соединение **1**» при $\text{C}_{18\text{CR6}}/\text{C}_1 = 0.33-0.4$ (рисунок 29) электропроводность увеличивается, что объясняется увеличением доли ионизированных частиц в растворе (освободившихся H_3O^+ , ионизированных форм комплексов Me_2CO с **18CR6** и хлорокомплексов Rh^{III}) [125]. При высоких соотношениях $\text{C}_{18\text{CR6}}/\text{C}_1=0.5-3.0$ на кривых $\chi = f(\text{C}_{18\text{CR6}}/\text{C}_1)$ резких изменений не наблюдается. И электропроводность немонотонно уменьшается или увеличивается.

Процессы, происходящие в *n*-**BuOH** или **EtOH** близки с процессами, проходящими в Me_2CO , но есть отличия. В качестве примера приведена система «**18CR6**–*n*-**BuOH**–соединение **1**» (рисунок 29).

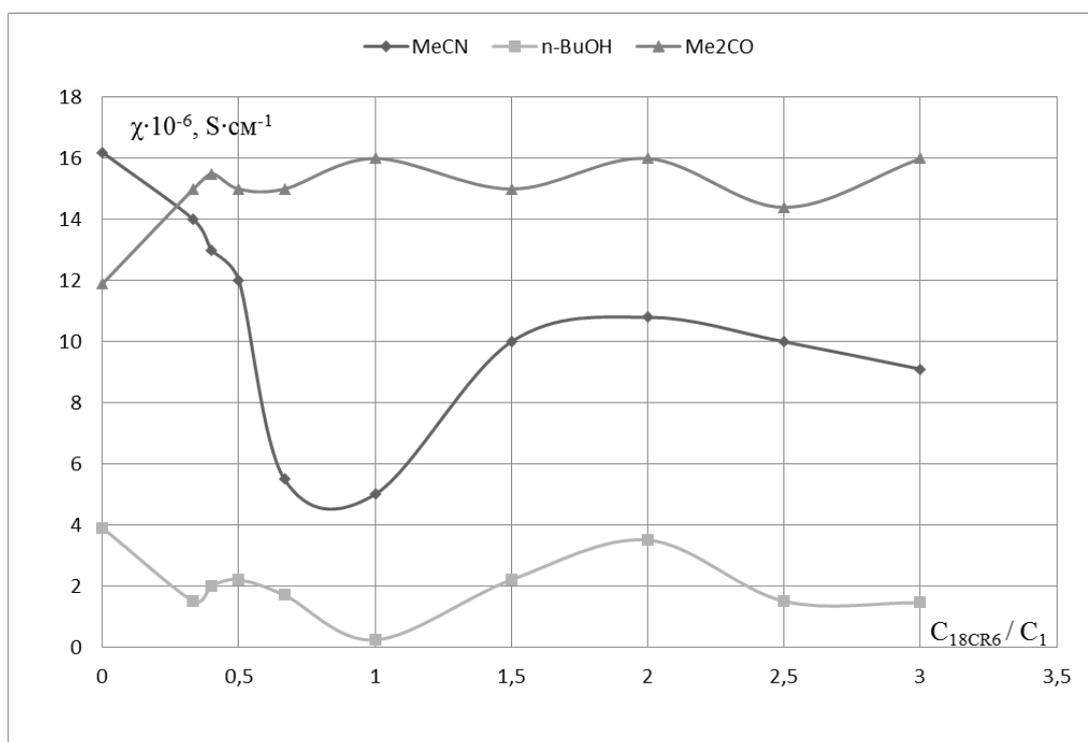


Рисунок 29 – Зависимость $\chi = f(C_{18CR6} / C_1)$

При избытке в системе соединения **1** или при избытке в системе **18CR6** при $C_{18CR6} / C_1 = 0.33-0.67$ электропроводность колеблется в небольшом интервале значений: $(2-4) \cdot 10^{-6} S \cdot cm^{-1}$ (рисунок 29). Очевидно, протонный растворитель в одинаковой степени сольватирует, как анионную часть соединения **1**, так и частицы гидроксония, связывая их. Поэтому происходит как связывание частиц ионизированной воды (H_3O^+) молекулами **18CR6**, так и связывание молекул *n*-BuOH за счет специфических взаимодействий. Аналогичные процессы протекают в системе «**18CR6**–EtOH–соединение **1**».

В координирующемся растворителе MeCN взаимодействие также несколько отличается от взаимодействия в Me₂CO, в частности, в системе «**DB18CR6**–MeCN–соединение **1**» с использованием стерически жесткого **DB18CR6**. Добавление соединения **1** к MeCN приводит к резкому уменьшению электропроводности раствора, указывая на образование молекулярных комплексов, очевидно состава (соединение **1**•MeCN) [232] (рисунок 30).

Увеличение $C_{DB18CR6} / C_1$ не ведет к усилению электропроводности, что указывает на незначительную долю ионизированных форм в растворе, что связано с невысокой концентрацией соединения **1** в исследуемых растворах, однако, косвенно подтверждает устойчивость образуемых форм ассоциатов (соединение **1**•MeCN) с **DB18CR6**.

В системе «**DB18CR6**–MeCN–соединение **1**» (рисунок 30) при небольших значениях $C_{DB18CR6} / C_1$ отмечается близкая аналогия с процессами, наблюдаемыми в «**18CR6**–MeCN–соединение **1**». С повышением концентрации **CR** наблюдаются различия в изменениях

электропроводности, что связано, по-видимому, с фактором конформационной устойчивости **DB18CR6**.

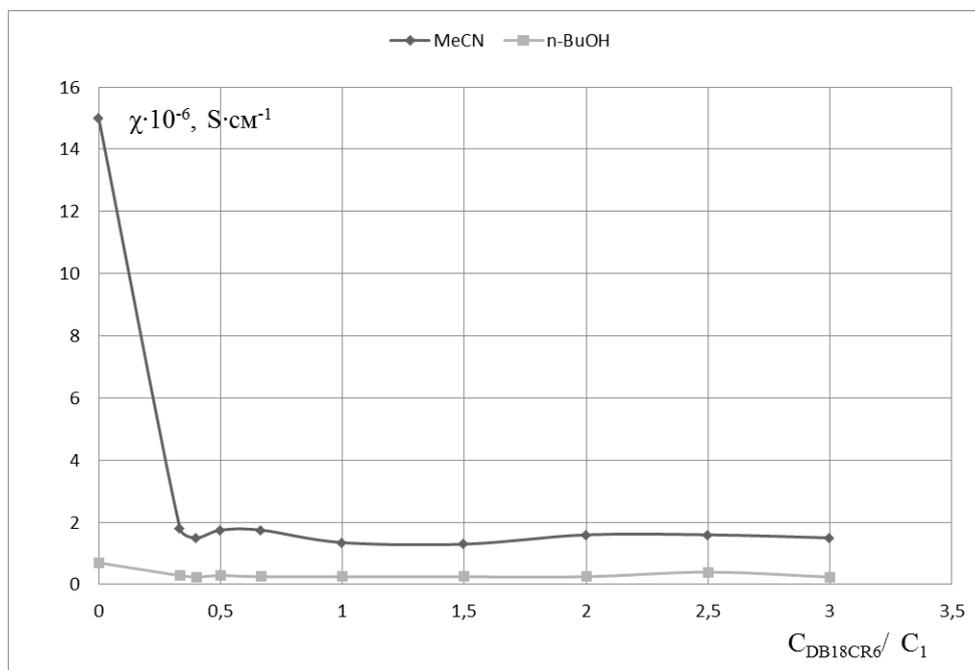


Рисунок 30 – Зависимость $\chi = f(C_{DB18CR6} / C_1)$

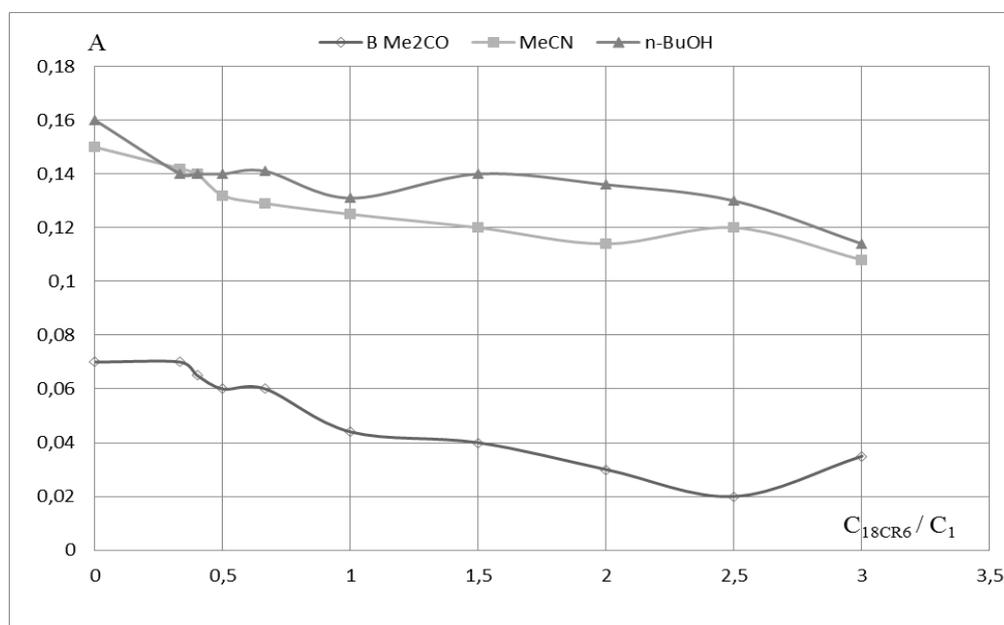


Рисунок 31 – Зависимость $A = f(C_{18CR6} / C_1)$ при $\lambda = 440-460$ нм

Спектрофотометрические исследования в системах «соединение **1-18CR6**» и «соединение **1-DB18CR6**» в MeCN, Me₂CO и n-BuOH либо EtOH проведены в области $\lambda = 440-460$ нм, где обычно наблюдается одна из основных п.п., характерная для хлорокомплексов Rh^{III} [129а, 130, 233а, 234, 235] (рисунки 31, 32).

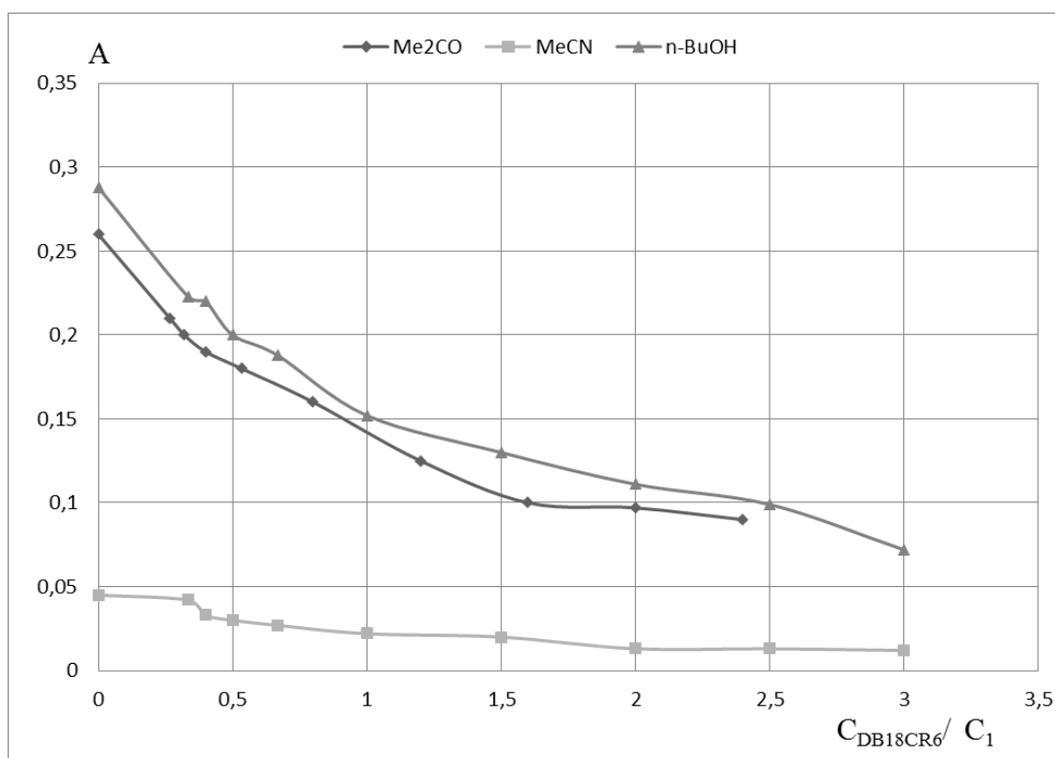


Рисунок 32 – Зависимость $A = f(C_{DB18CR6} / C_1)$ при $\lambda = 440-460$ нм

Из графиков рисунков 31 и 32 следует, что на кривых насыщения не наблюдается точек перелома, указывающих на образование прочных комплексов ионами родия. Поскольку спектрофотометрические исследования проведены в интервале $\lambda = 440-460$ нм, где проявляется наиболее интенсивно поглощение Rh^{III} , то это указывает на то, что ионы родия не участвуют непосредственно в образовании связей с молекулами **18CR6** и **DB18CR6**, и, очевидно, находятся в виде анионных хлорокомплексов в качестве противоионов.

Для системы «**DB18CR6-3**» в электронных спектрах также фиксируются изменения в области 270-290 нм, которые заключаются в появлении второго λ_{MAX} на бензольной п.п., сдвинутого в область длинных волн на 6-12 нм, что указывает на комплексообразование с полидентатной системой эфирных атомов кислорода в **DB18CR6** [16], очевидно ионов гидроксония или молекул растворителей.

Таким образом, хлорокомплексы родия выступают в роли противоионов в образующихся комплексах **18CR6** и **DB18CR6CR** с молекулами растворителя либо частицами гидроксония. В случае выделения этих аддуктов в твердую фазу увеличение температуры способствует кислотно-основным и окислительно-восстановительным процессам с разрушением макромолекулы и образованием многокомпонентных трудноразделимых продуктов.

Таким образом, разрушение **18CR6** и **DB18CR6CR** в присутствии соединения **1** протекает как в апротонных обезвоженных растворителях, так и протонных растворителях при увеличении температуры с образованием многокомпонентных трудноразделимых продуктов,

что очевидно связано с разрушением лигандов под влиянием используемого соединения родия(III).

3.2. Реакции 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 с соединениями платины (IV)

Для выяснения роли воды в составе соединения **1** в процессах взаимодействия с **18CR6** или **DB18CR6** проведены сравнительные исследования на хлоридных системах другого платинового металла. В качестве таковых взяты аквагексахлороплатинат водорода (**соединение 2**) и тетрахлорид платины (**соединение 3**). Сродство к мягким лигандам у Pt^{IV} ослаблено по сравнению с Pt^{II} и по своим свойствам Pt^{IV} приближена к акцепторам «а» класса. Следовательно, для соединений **2** и **3** возможно образование связей с группами или фрагментами вида RO^- ($R=H, Alk, Ar$).

Процессы изучены в безводных апротонных средах. Поскольку примеры исследования процессов в водно-органических средах, в том числе с протонными средами для соединения **2** в литературе описаны [4, 12, 70]. В то же время технологические растворы сложного характера, из которых извлекаются соединения платины или родия, могут и не содержать протонной среды. При этом из практики аффинажных процессов известно различие химизма процессов при разделении смеси хлорокомплексов родия и платины, например, с помощью методики, основанной на последовательной обработке смеси хлорокомплексов этих металлов сначала щелочью и затем кислотой [144].

3.2.1. Реакции 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 с аквахлоридом платины(IV)

Взаимодействие **2** с **18CR6** и **DB18CR6** изучено в инертной атмосфере с использованием только апротонных безводных растворителей – ацетонитриле MeCN, 1,2-дихлорэтана $C_2H_4Cl_2$, хлороформе $CHCl_3$, выбранных в качестве модельных для проведения исследований вследствие их различий по значениям ДП и разной устойчивостью к кислотам [126].

В реакциях между **2** и **18CR6** в MeCN, $C_2H_4Cl_2$ и $CHCl_3$ выделено по одному продукту реакции в твердом виде – соответственно продукты **9**, **10**, **11**. Взаимодействием **2** с **DB18CR6** и аналогичными растворителями лишь в случае проведения реакций в MeCN и $C_2H_4Cl_2$ удается выделить продукты **12** и **13** соответственно (таблица 4) [236, 237].

Продукты **9-13** представляют собой устойчивые мелкодисперсные порошки, имеющие ионную природу, на, что указывают измерения электропроводности их растворов в MeCN, находящиеся в пределах (89-90) $10^{-6} S \cdot cm^{-1}$ по сравнению с чистым MeCN – $3.0 \cdot 10^{-6} S \cdot cm^{-1}$.

Образование **9-13** в реакциях является стабильным, наблюдается при умеренной температуре и при температурах, близких к температурам кипения растворителей. Изменение мольного соотношения исходных веществ (**2**: **CR**) в пределах от 1:1, 1:2, 2:1 практически не влияет на состав продуктов, а лишь на выход.

Таблица 4 – Экспериментальные характеристики соединений **9-13**

структурная формула продукта, растворимость (25°C)	Цвет	т.пл./т.разл.°C	Выход, %
18CR6	белый	38-39	-
{[2(H ₃ O)·4(18CR6)·2(H ₂ O)·2(NH ₃)] ⁺ ·[Pt ₂ Cl ₁₀] ²⁻ } (9) ДМФА, ДМСО, C ₂ H ₄ Cl ₂ , CHCl ₃ – раств.; Me ₂ CN, Me ₂ CO – малораств.; ТГФ, C ₆ H ₆ – не раств.	оранж.	174	70
{[2(18CR6)·6(H ₂ O)·2(C ₂ H ₄ Cl ₂)] ⁺ ·[Pt(C ₂ H ₄)] ²⁺ ·[Pt ₂ Cl ₁₀] ²⁻ } (10), ДМФА, ДМСО, C ₂ H ₄ Cl ₂ , CHCl ₃ – раств.; Me ₂ CN, Me ₂ CO – малораств.; ТГФ, C ₆ H ₆ – не раств.	желт.	80/161	36
{[2(H ₃ O) 4(18CR6)·4(H ₂ O)·(CHCl ₃)] ⁺ ·[Pt ₂ Cl ₁₀] ²⁻ } (11), ДМФА, ДМСО, C ₂ H ₄ Cl ₂ , CHCl ₃ – раств.; Me ₂ CN, Me ₂ CO – малораств.; ТГФ, C ₆ H ₆ – не раств.	оранж.	51/130	60
DB18CR6	белый	163-164	-
{[2(H ₃ O) 4(DB18CR6)·2(H ₂ O)·2(NH ₃)] ⁺ ·[Pt ₂ Cl ₁₀] ²⁻ } (12), ДМФА, ДМСО – раств.; Me ₂ CN, CHCl ₃ – малораств.; C ₂ H ₄ Cl ₂ , ТГФ, C ₆ H ₆ , Me ₂ CO – не раств.	желт.	178	71
{[(DB18CR6)·6(H ₂ O)] ⁺ ·[Pt(C ₂ H ₄)] ²⁺ ·[Pt ₂ Cl ₁₀] ²⁻ } (13), ДМФА, ДМСО – раств.; Me ₂ CN, CHCl ₃ – малораств.; C ₂ H ₄ Cl ₂ , ТГФ, C ₆ H ₆ , Me ₂ CO – не раств.	зелен.	180	22

Подробный анализ результатов по выходу продуктов реакции в зависимости от значений ДП растворителей и строения краун-эфиров показал ряд закономерностей (таблица 5). В MeCN продукты **9** и **12** образуются с высокими выходами (70%) в реакциях с **18CR6** и **DB18CR6**. В C₂H₄Cl₂ выход основного продукта низкий, как и в реакциях с **18CR6** (продукт **10**), так и с **DB18CR6** (продукт **13**): соответственно 36% и 22%.

Таблица 5 – Данные по выходу (%) продуктов **9-13** в MeCN, C₂H₄Cl₂ и CHCl₃

выход /растворитель	MeCN; ДП = 36.02; μ = 3.44	C ₂ H ₄ Cl ₂ ; ДП = 10.36; μ = 1.86	CHCl ₃ ; ДП = 4.72; μ = 1.15
продукты с 18CR6	9 – 70%	10 – 36%	11 – 60%
продукты с DB18CR6	12 – 71%	13 – 22%	11a – 0%

Интересным фактом является образование продукта **11** и его высокий выход (60%) в CHCl₃ в реакциях с **2** с **18CR6**. Однако реакция между **2** и **DB18CR6** в CHCl₃ не приводит к образованию продукта, где бы обнаруживались молекулы краун-эфира. Продукт реакции представляет собой *сложную смесь веществ*, где молекулы краун-эфира отсутствуют, на, что указывают данные дериватографии и ИКС (рисунок 33b). Так, в ИКС, где обычно проявляются валентные и деформационные колебания **CR**, наблюдается их отсутствие (рисунок 33a), что указывает на расщепление молекул **DB18CR6** под действием кислотного соединения **2**. Сочетание таких факторов, как низкая сольватирующая способность CHCl₃ и конформационная жесткость **DB18CR6**, не позволяет застабилизировать часть молекул краун-эфира, что ведет к их полному разрушению и превращению в большое число мелких осколков.

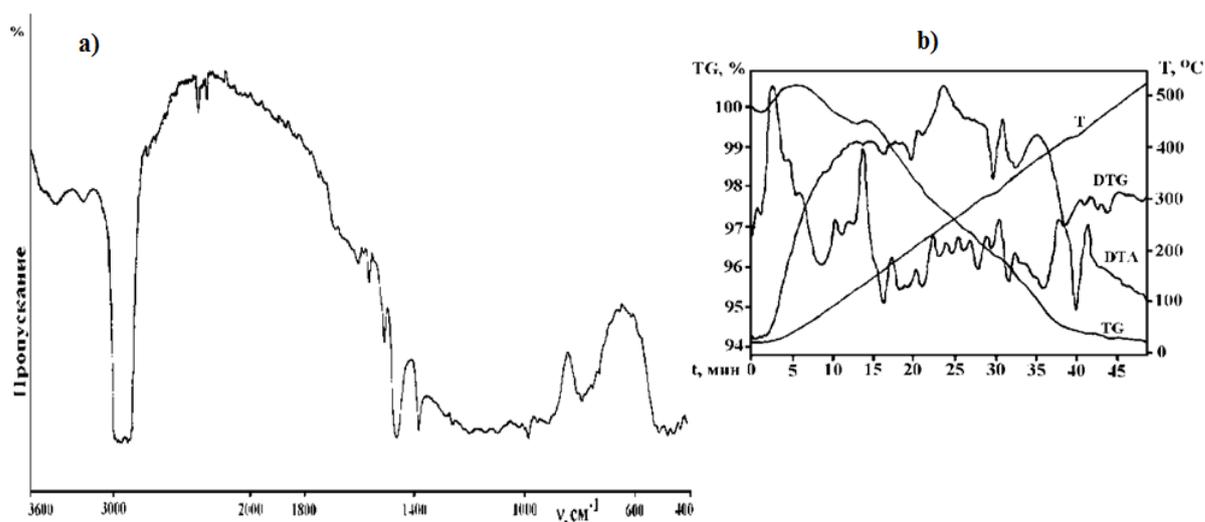


Рисунок 33 – Дериватограмма (а) и ИКС (б) в области волновых чисел 3000–450 см⁻¹ сложной смеси продуктов, полученных при проведении реакции в CHCl₃ между **2** и **DB18CR6**

Таким образом в системах с **18CR6** сольватирующая способность растворителя не является определяющей, поэтому на выход влияет конформационная подвижность **18CR6**. В системах с **DB18CR6** высокая сольватирующая способность растворителей способствует высокому выходу (см. таблица 5).

Очевидно, при использовании алкилхлоридов в качестве растворителей в реакциях с **18CR6** и **DB18CR6** на ход процесса оказывает влияние их химические свойства. В частности, известна [238] способность алкилхлоридов в присутствии катализаторов (хлоридов металлов или кислот) участвовать в электрофильном замещении атомов водорода в фениленовом кольце на алкильные группы (*реакция Фриделя-Крафтса*), что необходимо учитывать в реакциях с **DB18CR6** при использовании алкилхлоридов в качестве растворителей.

Изучение соединений 9-13 методом спектроскопии ЯМР¹H. В спектрах ЯМР¹H всех выделенных продуктов **9–13** (см. глава 2, стр. 72-74) кроме сигналов протонов метиленовых и арильных групп звеньев CR наблюдаются сигналы протонов групп H₃O⁺ и/или H₂O, подтверждающие дополнительно образование комплексов CR этими частицами [79, 80, 239-245]. Однако стоит указать на возможность пересольватации соединений при измерениях, поскольку все они являются супрамолекулярными ассоциатами (другое название – ансамбли или аддукты), что не дает возможности точно и четко определить некоторые группы, входящие в состав продуктов в виде межкристаллитных.

Изучение ИКС соединений 9-11. Одними из основных методов, используемых при изучении строения молекул, содержащих этиленгликолевые звенья, является ИК спектроскопия. Отнесение экспериментально найденных частот в молекулах CR обычно проводят на основе данных теоретического анализа нормальных колебаний полиэтиленгликоля [246]. Характерные для этиленгликолевых звеньев колебательные частоты для большинства CR

(**12CR4**, **15CR5**, **18CR6** и их бензопроизводных), проявляются преимущественно в одних и тех же областях, но характер спектров различный [13, 68, 79, 80, 247-250]. Колебательные частоты этиленгликолевого звена зависят от его конформации [251, 252]. Конформация отдельного этиленгликолевого звена $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ определяется величинами трех торсионных углов¹⁰, а конформация макроцикла определяется конформационным состоянием и взаимным расположением входящих в него звеньев. Поскольку колебательные частоты этиленгликолевого звена зависят от величин торсионных углов, то колебательный спектр каждого конформера индивидуален и определяется конформациями входящих в него звеньев и симметрией макроцикла как целого [13]. Переход от одного типа конформации к другому сопровождается весьма существенным перераспределением интенсивностей полос в ИКС в конформационно-чувствительных областях; дополнительная информация содержится в СКР. Конформационные изменения в **CR** наиболее четко проявляются в области 1200-800 и 600-500 cm^{-1} . Не подверженным влиянию комплексообразования и фазового состояния является колебание $\nu_{\text{as}}(\text{COC})$ [246, 251, 253].

Изучение ИКС соединений **9-13** (см. глава 2, стр. 72-74) и сопоставление их со спектрами **18CR6** или его комплексов с другими частицами [13, 77, 79, 80, 247, 249, 253, 254] показывает, что характер п.п. в области внутрелигандных колебаний заметно меняется. В **18CR6** частотам $\nu_{\text{as}}(\text{COC})$, $\nu(\text{CC})_{\text{CR}}$ соответствует расщепленный синглет ($\sim 1132, 1050, 1030, 1008 \text{ cm}^{-1}$) с максимумом $\sim 1108 \text{ cm}^{-1}$. В соединении **9** – это интенсивный широкий дублет ($1140, 1092 \text{ cm}^{-1}$) с небольшим перегибом (1120 cm^{-1}); в соединении **10** максимум колебаний, в которые вносят вклад $\nu_{\text{as}}(\text{COC})$ и $\nu(\text{CC})_{\text{CR}}$ смещается до 1100 cm^{-1} , площадь полосы поглощения увеличивается и перераспределяется характер расщепления ($\sim 1140, 1128, 1096, 1024, 1012 \text{ cm}^{-1}$). В соединении **11** п.п. [$\nu_{\text{as}}(\text{COC})$, $\nu(\text{CC})_{\text{CR}}$] носит более сглаженный характер, чем в соединении **10** и имеет максимум при 1088 cm^{-1} . Поскольку в соединениях **9** и **10** [$\nu_{\text{as}}(\text{COC})$, $\nu(\text{CC})_{\text{CR}}$] смещается на 12 и 8 cm^{-1} , а в соединении **11** на 20 cm^{-1} , то в последнем комплексе связь гостя с донорными атомами кислорода более сильная.

Учитывая значения частот [$\nu_{\text{as}}(\text{COC})$, $\nu(\text{CC})_{\text{CR}}$] в соединениях **9-11**, **18CR6** и корреляции «спектр-структура» [251, 252] можно указать, что наблюдаемые конформационные изменения связаны с перестройкой этиленгликолевых звеньев и комплексообразованием. Однако, судя по количеству реализуемых п.п. в соединениях **9** и **11**, структура **18CR6** в комплексах не близка к симметричной, что связано с реализацией разных конформаций. В соединении **6**, по-видимому, реализуются в большинстве этиленгликолевых звеньях TGT-конформации.

¹⁰ конформация звена $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{O}$ задается набором торсионных углов при связях ОС, СС и СО, обозначаемых символами T ($\sim 180^\circ$, транс), S ($\sim 120^\circ$, скей), G ($\sim 60^\circ$, гош), C ($\sim 0^\circ$, цис). Отрицательные углы обозначены как T⁻, G⁻, S⁻, C⁻. Символ G охватывает торсионные углы от 30° до 90° и т.д.

В области ИКС 900-800 см^{-1} для комплексов **CR** наблюдается зависимость колебаний от состава, природы катиона и типа аниона. В **18CR6** в этой области находится несимметричный триплет $\nu_{(\text{пульс})}$, $\rho(\text{CH}_2)+\nu(\text{CO}) \sim 893, 867, 840 \text{см}^{-1}$. В соединениях **9-11** характер п.п. этих колебаний резко меняется и различается между собой, что также подтверждает конформационную перестройку этиленгликолевых звеньев макроцикла при комплексообразовании; разные значения основных колебательных частот указывают на различный конформационный состав этиленгликолевых звеньев в образуемых комплексах и, следовательно, косвенно состав.

В соединении **9** частоты $\nu_{(\text{пульс})}$, $\rho(\text{CH}_2)+\nu(\text{CO})$ проявляются в виде двух интенсивных дублетов $\sim 992, 948$ и $858, 816 \text{см}^{-1}$. В соединении **10** в этой области наблюдаются: интенсивная п.п. $\sim 960 \text{см}^{-1}$ с незначительным перегибом $\sim 988 \text{см}^{-1}$ и п.п. $\sim 816 \text{см}^{-1}$ с небольшим расщеплением $\sim 852 \text{см}^{-1}$. В соединении **11** частоты $\nu_{(\text{пульс})}$, $\rho(\text{CH}_2)+\nu(\text{CO})$ проявляются в виде интенсивного поглощения с максимумами при $\sim 956 \text{см}^{-1}$, 988см^{-1} и триплетной полосы 896, 867, 840 с максимальной средней компонентой.

В соединении **2** присутствуют гидратированные протоны и комплексный анион $[\text{PtCl}_6]^{2-}$. Комплексы краун-эфиров, в которых гидратированные протоны или вода связаны непосредственно с краун-кольцом, достаточно широко освещены. Приведем для примера работы [69, 68, 71, 79, 80, 82, 244, 245, 247, 249, 255-258]. Согласно этим данным можно утверждать, что в соединениях **10** и **11** широкая полоса с четким максимумом $\nu(\text{H}_2\text{O}) \sim 3300$ и 3400см^{-1} , а также острый пик $\delta(\text{НОН}) \sim 1580$ и 1560см^{-1} соответственно относятся к координационно-связанной воде.

В соединении **11** деформационные колебания двух молекул воды проявляются при $\sim 1642, 1636 \text{см}^{-1}$. Очевидно, в соединении **11** атомы водорода молекул воды, входящих в состав первой координационной сферы, образуют водородные связи с некоторыми эфирными атомами кислорода макроциклов.

В ИКС соединений **9, 11** фиксируются также п.п., характерные для валентных и деформационных колебаний группы $(\text{H}_3\text{O})^+$: в области 3100-3190 ш., 1700-1670 с., 1570-1508, 1175-1050 см^{-1} . Полосу симметричных деформационных колебаний группы $(\text{H}_3\text{O})^+$ в области 1175-1050 см^{-1} выделить трудно, потому что на означенные колебания накладываются сложные валентные и деформационные колебания связей С-С, С-О и деформация углов звеньев $\text{ОСН}_2\text{СН}_2\text{О}$.

Появление молекул аммиака в составе соединения **10** объясняется процессами взаимодействия ацетонитрила MeCN с продуктами частичной деструкции макроцикла под действием соединения **2**. Эффект координации и образования водородных связей молекулами

аммиака проявляется в сдвиге полос деформационных колебаний в область более высоких частот. В свободном аммиаке они имеют значение: $\delta_{as}(\text{NH}_3) \sim 1628$, $\delta_s(\text{NH}_3) \sim 950 \text{ см}^{-1}$. В ИКС соединения **10** обнаруживаются $\delta_{as}(\text{NH}_3) \sim 1652 \text{ см}^{-1}$; $\delta_s(\text{NH}_3) \sim 1520 \text{ см}^{-1}$ [259]. Однако, наличие кислотного соединения позволяет полагать, что большая часть из молекул аммиака находится в протонированной форме. По-видимому, в состав комплекса входят как молекулы аммиака, так и аммиак в протонированной форме, и между ними существует равновесие, а также и между ионами аммония и гидроксония.

В соединении **10** в области ИКС, где находятся валентные и деформационные колебания частиц $(\text{H}_3\text{O})^+$, молекул воды и аммиака, наблюдаются три группы широких полос в интервалах 2800-2400, 2400-1900, 1800-1600 см^{-1} . Данный факт указывает на присутствие водородных связей, которые, очевидно, образуют частицы $(\text{H}_3\text{O})^+$, молекулы воды и аммиака с эфирной системой атомов кислорода краун-эфирного цикла [260].

Изучение ИКС соединений 12-13. Изучение ИКС соединений **12-13** и сопоставление их со спектром **DB18CR6** показывает, что характер п. п. в области внутрелигандных колебаний меняется. В **DB18CR6** колебания $\nu_{as}(\text{COC})$ и $\nu(\text{CC})_{\text{CR}}$ вносит вклад $[\delta(\text{CCH})_{\text{AR}}]$. Суммарно они представлены интенсивной слабо расщепленной п.п. ($\sim 1170 \text{ см}^{-1}$) с максимумом при 1132 см^{-1} , а также тремя синглетными п.п. ~ 1080 , 1062 , 1026 см^{-1} и средней интенсивности дублетом ~ 1042 , 1044 см^{-1} . В области $1300 \div 1200 \text{ см}^{-1}$ в ИКС **DB18CR6** наблюдается интенсивный дублет, который связан с валентными колебаниями звеньев $[\nu_s(\text{PhOC})]$ и $[\nu_{as}(\text{PhOC})]$ с участием анизольных атомов кислорода [13].

В соединении **12** колебаниям $[\delta(\text{CCH})_{\text{AR}}, \nu_{as}(\text{COC}), \nu(\text{CC})_{\text{CR}} + \delta(\text{CCH})_{\text{AR}}]$ соответствует среднеинтенсивный триплет с максимумами ~ 1124 , 1084 , 1058 см^{-1} и небольшими расщеплениями ~ 1172 , 1098 , 1072 см^{-1} ; частотам $[\nu_s(\text{COC}) + \nu(\text{CC})_{\text{CR}} + \rho(\text{CH}_2)]$ – синглетная полоса $\sim 952 \text{ см}^{-1}$ с небольшим перегибом $\sim 980 \text{ см}^{-1}$. В соединении **13** колебаниям $\nu_{as}(\text{COC})$ соответствует малоинтенсивная п.п. $\sim 1128 \text{ см}^{-1}$; частотам $[\nu_s(\text{COC}) + \nu(\text{CC})_{\text{CR}} + \rho(\text{CH}_2)]$ – п.п. 952 см^{-1} с незначительным расщеплением высокочастотной компоненты $\sim 980 \text{ см}^{-1}$. Низкочастотный сдвиг колебаний $\nu_{as}(\text{COC})$ на 8 и 4 см^{-1} в соединениях **12-13** соответственно по сравнению с значительным низкочастотным сдвигом колебаний $\nu_s(\text{PhOC})$ и $\nu_{as}(\text{PhOC})$ на 32 и 24 см^{-1} соответственно, указывает на большее взаимодействие молекул гостя, заключенного в полость макроцикла, с анизольными атомами кислорода **CR**, чем с этиленгликолевыми.

ИКС комплексов **12-13** в области $800 \div 900 \text{ см}^{-1}$ достаточно индивидуальны. Таким образом, наблюдаемые изменения указывают на эффект координации, при этом различия в характере спектров – на неодинаковый состав и структуру. Процессы превращения

растворителей в системах с **18CR6** и **DB18CR6** близкие или аналогичные. Поэтому составы **9** и **12**, **10** и **13** близкие (таблица 4).

Изучение ИКС соединений 9-13 в длинноволновой области. Анионная часть продуктов **9-13** представлена хлорокомплексами Pt^{IV} [259, 261, 262]. Полосы в области 350–300 см⁻¹ отвечают частотам $\nu(\text{M}-\text{Cl}_{\text{term}})$, при этом $\nu(\text{M}-\mu\text{-Cl})$ находятся относительно $\nu(\text{M}-\text{Cl}_{\text{term}})$ ниже на 20–50 см⁻¹. Указанные интервалы могут быть шире и зависят от степени окисления иона металла [263] и *транс*-лиганда к галогенид-иону. О присутствии хлоридных комплексов платины свидетельствуют частоты, принадлежность которых выявляется при сравнительном рассмотрении ИКС в области ниже 600 см⁻¹ исходных соединения **2**, **18CR6**, **DB18CR6** и комплексов **9–13**: высокая интенсивность валентных колебаний связей Pt–Cl указывает на внешнесферный характер всех образуемых хлорокомплексов платины. Присутствие частиц платины с молекулами C₂H₄ связано с процессами окислительно-восстановительного характера в результате расщепления части молекул полиэфира.

Исследование соединений 9-13 методом электронной спектроскопии. Для подтверждения ионного состояния платины в комплексах **9-13** сняты ЭСП в интервале 300-700 нм в разных растворителях (ДМСО, СНСl₃ или СН₂Сl₂). Сравнительные исследования ЭСП показывают, что каждый из комплексов имеет п.п., соответствующие электронным переходам в пределах параметра расщепления d-уровня октаэдрических хлоридных комплексов Pt^{IV}: $\lambda(\epsilon)$, нм: 483-490 (27), 465-475 (32); 370-378 (220), 353-350 (294). Кроме того, ЭСП комплексов **10** и **13** содержит слабые п.п., которые соответствуют электронным переходам сильно восстановленной системы Pt^{II} в области $\lambda = 300-310, 346-353$ нм. Предполагаемое отнесение (d-d)-перехода проведено на основе литературных данных [129а, 233а].

Дериватографические исследования соединений 9-11. Многостадийность процессов термолиза согласно анализу TG/DTG/DTA-зависимостей (таблица 6; рисунки А.1-А.3 Приложения А) указывает на сложный состав продуктов **9–11**. Сопоставление температур плавления **18CR6** (39–40°C) и **9** (174°C) показывает, что до точки плавления на дериватограммах не наблюдается пиков, отвечающих значительным потерям массы и тепловым эффектам. Основная потеря массы приходится на интервал 110÷206°C. После точки плавления (174°C), повышение температуры на ~3-5°C влечет резкую потерю массы, связанную с полным разложением (найдено ~ 55.30 %, вычислено 55.31 %) и включает процессы термоокислительной деструкции краун-эфира, окисление и удаление легколетучих компонентов (NH₃, H₂O, H₃O⁺). Если учесть, что связывание **18CR6** с H₃O⁺ происходит в большей степени с помощью водородных связей, то можно утверждать, что катионную часть продукта составляет комплекс **18CR6** с ионами гидроксония, а также аммония, учитывая возможность протонирования молекул NH₃.

Таблица 6 – Исследования фазовых переходов в соединениях 9-11

Соединение 9				Соединение 10			
Интервал, °С	Пик ДТА,°С	потеря массы		Интервал, °С	Пик ДТА,°С	потеря массы	
		ТГ- кривая	Расчет			ТГ-кривая	Расчет
0-110	-	55.30	Σ55.31	0-107	80 (эндо)	1.50	1.55
110-206	174 (эндо)	15.65	Σ24.24	107-203	161 (эндо)	54.30	54.16
206-297	275 (экзо)	3.50		203-256	244 (экзо)	5.2	Σ11.90
297-379	-	3.90		256-355	-	2.90	
379-433	412 (экзо)	1.20		355-423	390 (экзо)	2.70	
433-562	-	-		423-581	-	1.00	
Продукт термоллиза: Pt ₂		Σ79.55	Σ79.55	Продукт термоллиза: Pt ₃		Σ67.7	Σ67.61
Соединение 11							
Интервал, °С	Пик ДТА, °С		потеря массы				
			ТГ-кривая	Расчет			
0-77; 77-169	51 (эндо); 130 (эндо)		6.40; 53.90	5.89; 53.87			
169-257	242 (экзо)		15.00	21.03			
257-317	-		2.30				
317-420	380 (экзо)		5.30				
420-567	-		-				
Продукт термоллиза: Pt ₂			Σ82.90	Σ80.79			

Сопоставление температур плавления исходного **18CR6** (39–40°C) и эндопиков на ДТА-кривых в соединении **10** (80°C, 161°C), **11** (51°C, 130°C) свидетельствует, что в области до ~100°C наблюдается незначительные потери массы (таблица 6; рисунки А.2-А.3 Приложения А). В соединении **10** согласно расчету потеря массы соответствует элиминированию координированной молекулы: C₂H₄: эксп. ТГ-кривая – 1.50%, расчет – 1.55%. В соединении **11** согласно расчету потеря массы соответствует элиминированию одной молекулы CHCl₃: эксп. ТГ-кривая – 6.40%, расчет – 5.89%). Потери молекул растворителя или иных включений незначительно влияют на общую структурную архитектуру аддуктов. Основная потеря массы для соединений **10** и **11** приходится соответственно на интервалы 107÷203°C (найдено~ 54.30 %, вычислено 54.16 %) и 77÷169 °C (найдено~ 53.90 %, вычислено 53.87 %). Далее после эндопиков соответственно (161°C) и (130°C) при повышении температуры на 3-5°C наблюдается термоокислительная деструкция **18CR6** и далее всех частиц, составляющих супрамолекулярный ансамбль. Поэтому можно утверждать, что соединения плавятся не в точке, а в интервале температур 80-161°C (**10**) и 51-130°C (**11**), Это свидетельствует в пользу сложного состава и позволяет охарактеризовать их как супрамолекулярные ансамбли. Таким образом, более высокие температуры плавления соединений **9-11** по сравнению с **18CR6** указывают на значительную термическую устойчивость выденных продуктов.

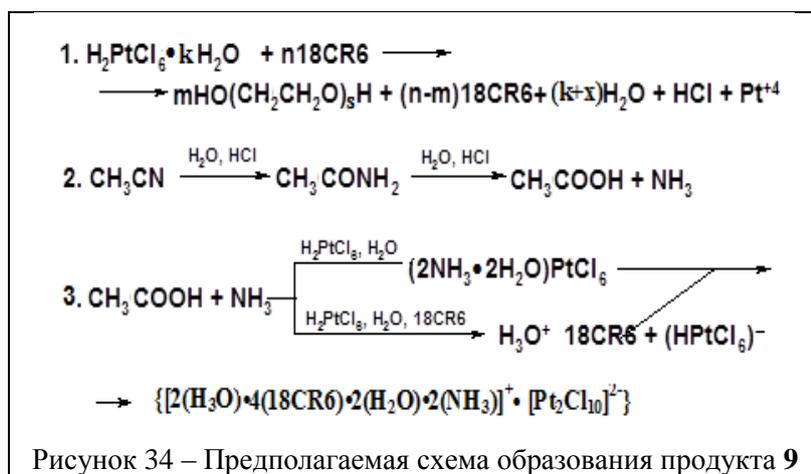
Дериватографические исследования соединений **12-13**. В соединениях **12-13** на характер TG/DTG/DTA-зависимостей накладывает отпечаток включение в состав **DB18CR6** фениленовых групп (таблица 7; рисунок А.4 Приложения А).

Таблица 7 – Исследования фазовых переходов в соединениях **12-13**

Соединение 12				Соединение 13			
Интервал, °С	Пик ДТА, °С	потеря массы		Интервал, °С	Пик ДТА, °С	потеря массы	
		ТГ-кривая	Расчет			ТГ-кривая	Расчет
0-127	-	0.81	Σ31.43	0-156	-	9.51	Σ59.24
127-216	178 (эндо)	23.80		156-197	180 (эндо)	14.05	
216-310	-	6.83		197-258	-	11.05	
310-428	406 (экзо)	22.00	Σ31.43	258-323	-	6.50	
428-494	455 (экзо)	9.43		323-401	380 (экзо)	10.00	
494-538;	-	8.80	20.17	401-432	-	4.30	
538-637	-	11.37					
Продукт термоллиза: Pt ₂		Σ83.04	83.03	Продукт термоллиза: Pt ₂		Σ60.40	

Процессы термоллиза **12-13** протекают с постепенной убылью массы, о чем свидетельствует несколько пиков на DTG-кривой, указывая на сложный состав соединений. Температуры плавления комплексов **12** (180°C) и **13** (180°C) незначительно превышают температуру плавления **DB18CR6** (163°C), что указывает на невысокую термическую устойчивость выделенных соединений. Очевидно, образование более стабильных комплексов с **DB18CR6** затруднено вследствие его жесткой структуры.

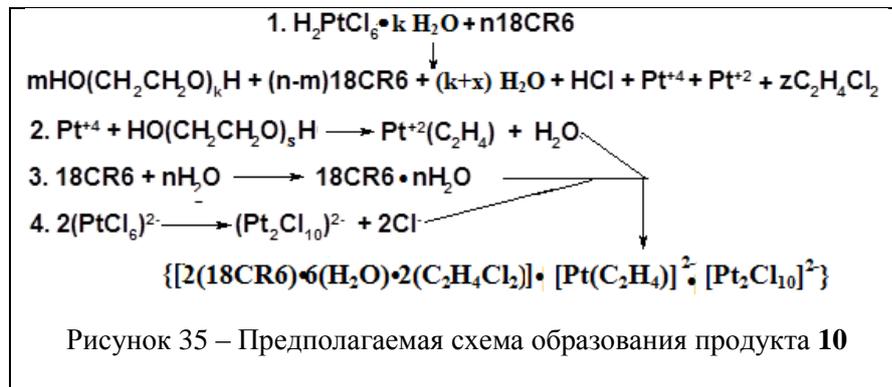
Структурно-химический аспект образования соединений. Отметим, что состав и выходы продуктов реакции в исследованных растворителях укладывается в схему процессов, при которой происходит раскрытие части молекул краун-эфиров.



Так, согласно результатам элементного анализа и расчёту дериватограмм образование соединения **9** протекает, очевидно, по следующей схеме (рисунок 34). Образование и вхождение в состав **9** координированных молекул NH₃ связано с взаимодействием MeCN с

продуктами частичной деструкции макроцикла под действием соединения **2**. Следует отметить, что хотя в ИКС зафиксированы п.п. валентных и деформационных колебаний молекул NH₃, тем не менее, наличие кислотного соединения позволяет предположить, что большая часть молекул

NH_3 находится в протонированной форме. Очевидно, в состав соединения **9** входят как молекулы NH_3 , так и аммиак в протонированной форме. Между ними существует равновесие, как и между ионом аммония и гидроксония.



В случае использования в реакции $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ гидроксилсодержащие соединения, очевидно, образуются за счет раскрытия полиэфирного кольца [72] (рисунок 35); гидроксилсодержащие

соединения далее очевидно превращаться в продукты, содержащие двойную связь. В этом случае возможны процессы восстановления $\text{Pt}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Pt}^{\text{II}}$ под действием этих соединений [106]. В хлороформе CHCl_3 последовательность реакций, приводящих к соединению **11**, аналогична образованию продукта **10**, но вследствие низкой ДП и невысокой полярности CHCl_3 , очевидно, создаются условия ионизации молекул воды, из за чего в состав продукта уже входят молекулы гидроксония: $\{ [2(\text{H}_3\text{O})^+ \cdot 4(18\text{CR6}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{CHCl}_3)] \cdot [\text{Pt}_2\text{Cl}_{10}]^{2-} \}$ (**11**).

Последовательность реакций, приводящая к соединениям **12** и **13** аналогична последовательности реакций, приводящих к соединениям **9-10**, поскольку состав близок за исключением того, что в состав входят молекулы **DB18CR6**. Отметим также, что в составе соединения **13** находится одна молекула **DB18CR6** по сравнению с соединением **10**. Данный факт может быть объяснен большей гибкостью соединения **18CR6** по сравнению с соединением **DB18CR6**, что позволяет **18CR6** подстроить свою конформацию под условия структуры в продукте. При этом для всех продуктов потери молекул растворителя или иных включений незначительно влияют на общую структурную архитектуру аддуктов.

Влияние растворителей на выходы продуктов показывает, что протекающие процессы оканчиваются *стадией, которую можно назвать условно экстракцией термодинамически стабильных продуктов*.

Таким образом, соединение **2** частично разрушает **CR** при увеличении температуры в апротонных обезвоженных растворителях, однако в растворителях с высокой ДП продукты распада стабилизируются и в твердую фазу выделяются высокодисперсные супрамолекулярные аддукты со стехиометрическим составом; хлорокомплексы платины входят в качестве ацидолигандов и при этом катионная часть представлена комплексами **18CR6** или **DB18CR6** с ионами гидроксония либо воды. Поскольку в реакциях использованы обезвоженные растворители, то появление в химической системе воды, очевидно, связано с несколькими

причинами. Раскрытие и разрушение части молекул краун-эфира происходит под действием кислотного соединения **2** и ведет к появлению в химической системе алкоксильных фрагментов, хлористого водорода, воды и возможных продуктов превращений растворителей. С другой стороны n-ое количество молекул воды остается в соединении **2** после сушки. При этом **CR** гидратируется и молекулы воды могут располагаться как вне полости **CR**, так и в полости **CR**. В присутствии сильных кислот ион гидроксония может вытеснять воду с образованием устойчивого аддукта, стабилизированного водородными связями. Следует отметить, что одним из доказательств расщепления части молекул лиганда может служить факт присутствия в реакционной смеси, освобожденной от основного продукта, маслоподобных продуктов.

3.2.2. Реакции 18-краун-6 с хлоридом платины(IV)

Исследования реакций между соединениями **3** и **18CR6** проводилось в инертной атмосфере в выбранных в качестве модельных абсолютных растворителях с неодинаковыми значениями $\Delta\mu$ и μ соответственно: нитрометане MeNO_2 – 37.78 и 3.56; ацетонитриле MeCN – 36.02 и 3.44; 1,2-дихлорэтане $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ – 10.36 и 1.86. Каждый из растворителей обладает разной устойчивостью к соединениям с кислотными свойствами [126].

В реакциях между соединениями **3** и **18CR6** в MeNO_2 и MeCN в каждом из растворителей наблюдается выделение двух продуктов реакции (рисунок 37, таблица 8) [264-266].

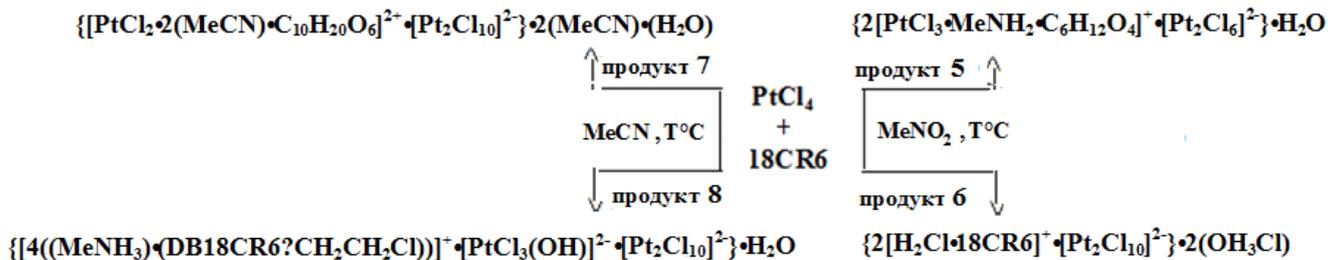


Рисунок 36 – Схема и условия образования продуктов **5–8**

Процесс разрушения **18CR6** при добавлении соединения **3** происходит практически сразу и, как правило, образование двух продуктов в реакциях с MeNO_2 и MeCN является стабильным. Данный процесс наблюдается как при умеренной температуре, так и при температурах, близких к температурам кипения растворителей.

Выделенные продукты **5–8** имеют ионную природу, на, что указывают измерения электропроводности растворов соединений, находящиеся в пределах $(20-35) \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ по сравнению с чистым растворителем (в MeCN : $3.0 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$). Изменение мольного соотношения (**1**: **18CR6** = 1: 1, 1: 2, 2: 1) не влияет на состав продуктов.

Таблица 8 – Некоторые экспериментальные характеристики продуктов 5-8

Продукт	Цвет; выход, %	т.пл./т.разл., °С	Растворимость (при 25°С)
18CR6	белый	38-39;	H ₂ O, HCOOH, Me ₂ CO, CHCl ₃ , C ₆ H ₆ , ДО, ТГФ – раств.; C ₂ H ₄ Cl ₂ – малораств.; C ₆ H ₁₄ , C ₇ H ₁₆ , – не раств.
№ 5	Черный, 25	-/183	Me ₂ CO, ДМФА – раств.; C ₂ H ₄ Cl ₂ , HNO ₃ – малораств.; C ₆ H ₆ , NH ₃ – не раств.
№ 6	Горчичный, 31	-/160	MeCN – раств.; CHCl ₃ , ДМФА, ДМСО, HNO ₃ – малораств.; C ₂ H ₄ Cl ₂ , C ₆ H ₆ – не раств.
№ 7	Желтый, 47	-/220	Me ₂ CO – раств.; MeCN, ДМФА, HNO ₃ – малораств.; C ₂ H ₄ Cl ₂ , C ₆ H ₆ , NH ₃ – не раств.
№ 8	Оранжевый, 33	152/169	MeCN – раств.; CHCl ₃ , ДМФА, ДМСО, HNO ₃ – малораств.; C ₂ H ₄ Cl ₂ , C ₆ H ₆ – не раств.

Выход каждого из продуктов колеблется в пределах 25-47%. Причем, в MeNO₂ выход обоих продуктов (5, 6) не превышает 25-30%. В MeCN выход продуктов более неравномерный: для 7 достигает 47%; выход продукта 8 (33%) фиксируется практически на одном уровне с продуктом 6 (31%). В C₂H₄Cl₂, являющимся малополярным растворителем с низкой ДП в процессе реакции образуется один продукт, представляющий высокодисперсный порошок кирпичного цвета. Очевидно, отсутствие донорных свойств в совокупности с низкой ДП и полярностью не позволяют стабилизировать продукты расщепления. Состав продукта определить не удастся, что объясняется его многокомпонентностью. Длительное хранение раствора реакционной смеси приводит к образованию маслоподобных продуктов.

Таким образом, выход продуктов определяется природой и свойствами растворителей, что наглядно отражает диаграмма (рисунок 37).



Рисунок 37 – Сравнение выходов продуктов 5-8 в зависимости от ДП растворителя

Исследование соединений 5-8 методом спектроскопии ЯМР¹H. В ЯМР¹H спектре **18CR6** (CHCl₃-d или CH₂Cl₂-d₂; эталон TMC; δ, м.д.) наблюдаются сигналы: 3.75-3.82 (м, 24H,

ОСН₂). Анализ спектров ЯМР¹Н продуктов **5** и **7** показывает присутствие таких функциональных групп, как (–ОСН₂СН₂О) и (–ОН) [239, 240, 243] (рисунки 38-39, таблица 9).

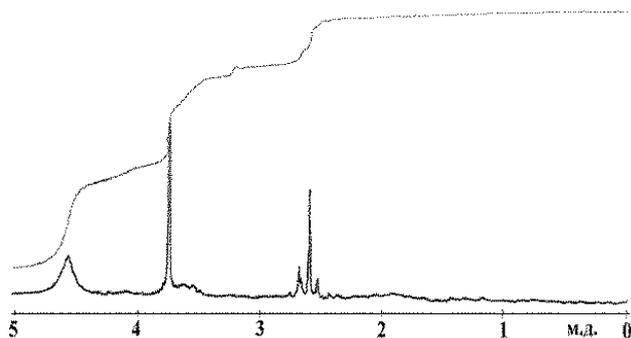
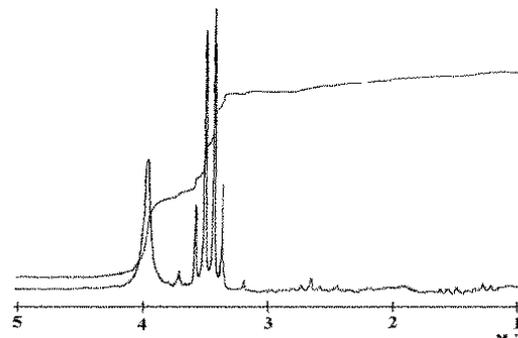
Рисунок 38 – Спектр ЯМР ¹Н соединения **5**Рисунок 39 – Спектр ЯМР ¹Н соединения **7**

Таблица 9 – Значения химических сдвигов (δ , м.д.) ¹Н и расчет относительных интенсивностей $i_{\text{отн}}$ полос спектра ЯМР¹Н основных функциональных групп в соединениях **5**, **7** в Me₂CO-d₆

Соединение 5 : в Me ₂ CO-d ₆ , TMC			Соединение 7 : в Me ₂ CO-d ₆ , TMC		
Группировка	δ , м.д.	$i_{\text{отн}}$	Группировка	δ , м.д.	$i_{\text{отн}}$
–ОСН ₂ СН ₂ О–	3.9-3.6	5.8	–ОСН ₂ СН ₂ О–	3.9-3.6	17.5
–ОН	4.4-4.7	1.0	–ОН	3.8-4.2	1.0

В таблице 9 представлены относительные интенсивности полос этих групп. Обсчет данных позволяет сделать следующие выводы. В состав растворимой в Me₂CO-d₆ части продукта **5** входят практически в чистом виде молекулы триэтиленгликоля. Соотношение интегральных интенсивностей СН₂–СН₂ групп к ОН группам равно 5.8:1.0 (для триэтиленгликоля оно равно 6:1).

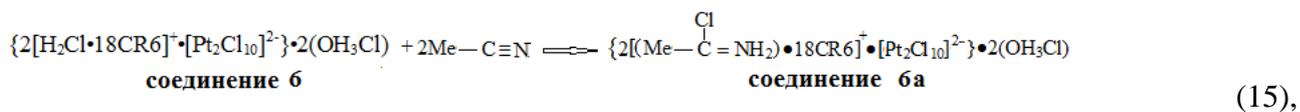
Результаты обсчета ЯМР¹Н спектра комплекса **7** показали, что в его составе присутствуют молекулы олигоэтиленгликоля *со средней степенью полимеризации равной пяти*.

Молекулы MeNH₂ и MeCN, входящие соответственно в состав соединений **5** и **7**, при растворении продуктов подвергаются пересольватации. Поэтому зафиксировать их с помощью метода ЯМР¹Н не представляется возможным. Данный факт дополнительно подтверждает информацию о том, что продукты **5** и **7** являются супрамолекулярными ассоциатами, и очевидно вся их архитектура удерживается водородными связями, в том числе образуемыми при помощи молекул MeNH₂ или MeCN.

Для спектра ЯМР¹Н соединения **8** характерны типичные для комплексов гидроксония с краун-эфирами слабопольные сигналы в области (10.0÷11.0 м.д.) и сигналы протонов метиленовых групп краун-эфирного цикла (СНCl₃-d, эталон TMC, δ , м.д.): 10.72-10.78 (ш. т, 9H, H₃O⁺), 3.74-3.89 (м, 72H, ОСН₂) [79, 80, 244].

В спектре ЯМР¹Н соединения **6** (СНCl₃-d, эталон TMC, δ , м.д.) фиксируются сигналы протонов метиленовых групп краун-эфирного цикла 3.79–3.85 (м, 48H, ОСН₂), однако ионы хлорония [H₂Cl]⁺ с помощью метода ЯМР¹Н нам к сожалению зафиксировать не удалось, как и

ионы гидроксония, входящие в виде сольватов в его состав. Однако данные частицы всегда образуются при проведении реакций в концентрированных хлоридных растворах [74]. Нам удалось провести количественно процесс по присоединению к иону $[\text{H}_2\text{Cl}]^+$ молекулы MeCN в продукте **6** согласно уравнению реакции 15:



с выделением продукта **6a**. В составе **6a** обнаруживается солевая структура, образующаяся при присоединении к MeCN по тройной связи $\text{C}\equiv\text{N}$ иона хлорония $(\text{H}_2\text{Cl})^+$: $\text{Me}-\text{C}(\text{Cl})=\text{NH}_2^+$.

Таким образом, на основании данных ЯМР¹H можно сделать вывод о расщеплении части молекул макроциклического полиэфира с образованием продуктов двух типов: молекул олигоэтиленгликолей с различной степенью полимеризации, которые по своей природе близки к *подандам*, и краун-эфиров.

Исследование соединений 5–8 методами колебательной спектроскопии и квантовохимические расчеты. В [72, 74, 77] методом РСА расшифровано строение соединений, образуемых продуктами расщепления **CR** – молекулами олигоэтиленгликолей или простейшими подандами. Наблюдается замыкание этиленгликолевых звеньев с образованием связей $\text{O}-\text{M}-\text{O}$.

Pt^{IV} (в отличие от Pt^{II}) по свойствам приближается к акцепторам класса «а» и может образовывать прочные комплексы с участием OH -ионов [121] и, следовательно, с алкоксильными фрагментами типа RO^- .

Для уточнения структуры **5** и **7** проведены квантовохимические расчеты на основе экспериментальных физико-химических данных. Среди вариантов координирования соединения состава $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$ в комплексе с экспериментальным составом $\{2[\text{PtCl}_3 \cdot \text{MeNH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4]^+ \cdot [\text{Pt}_2\text{Cl}_6]^{2-}\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**5**) наиболее энергетически выгодной оказалась структура $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4]$ с ориентацией в экваториальной плоскости через атомы кислорода (рис. 40). Комплекс с координацией лиганда $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4]$ по аксиальной оси посредством атомов кислорода менее устойчив на 133.9 кДж/моль по сравнению с представленным на рисунке 40.

В таблице 10 ниже приведены некоторые геометрические характеристики оптимизированной структуры **5** в сравнении с экспериментальными данными для схожих комплексов, содержащих атомы хлора, азота, краун-эфир и поданды [68, 74, 267]. Для структуры, изображенной на рисунке 40 с оптимизированной геометрией (получена с помощью теории функционала плотности), наблюдается корректная близость к структурам аналогичных типов комплексов, описанных с помощью РСА в ряде сообщений [68, 74, 267] (таблица 10).

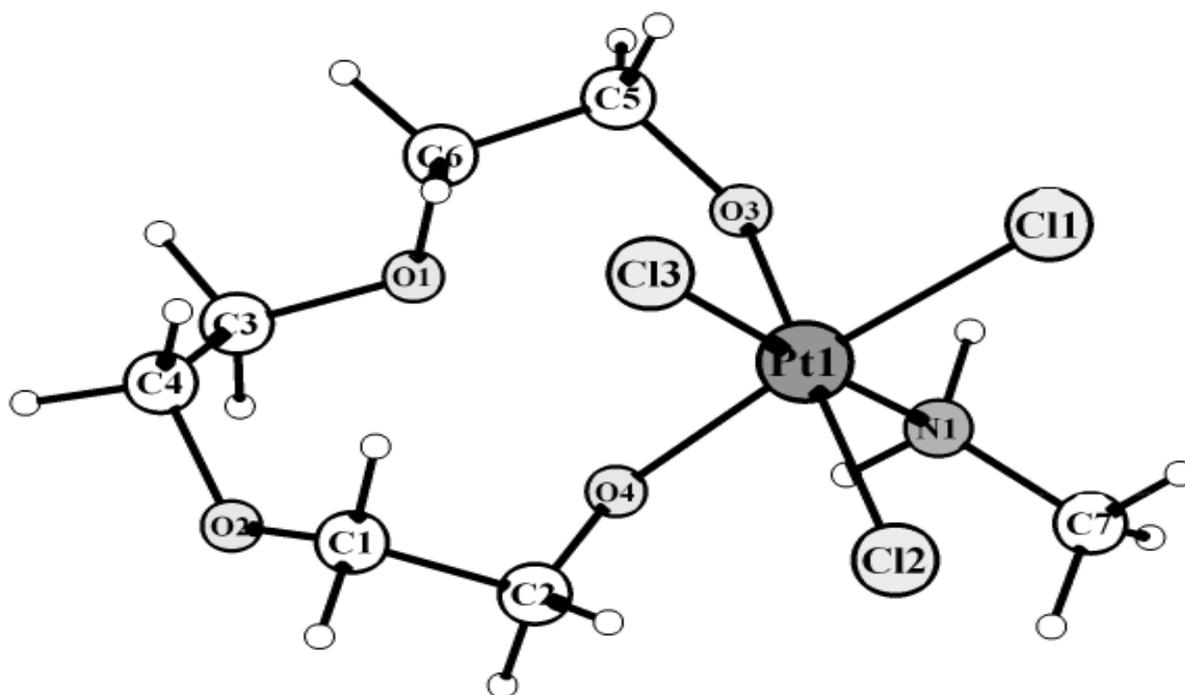


Рисунок 40 – Структура металлоцикла в подандосодержащих фрагментах соединения **5** (по данным физико-химических методов анализа и данным квантовохимических расчетов)

Таблица 10 – Длины связей и валентные углы в подандосодержащих фрагментах соединения **5** в сравнении с экспериментальными данными для аналогичных или близких структур

длина связи, Å	продукт 5	молекулярная структура цис-[PtCl ₂ (gly) ₂], [267]	структура фрагмента [PtCl ₅ (H ₄ O ₂)] в кристалле [H ₁₃ O ₆][PtCl ₅ (H ₄ O ₂)]·2(18CR6), [68]	молекулярная структура [TaCl ₂ ·C ₈ H ₁₆ O ₅][TaCl ₆], [74]
Pt–Cl11	2.4259			
Pt–Cl12	2.3905			
Pt–Cl13	2.4330	2.288-2.311	2.273-2.316	2.344
Pt–O3	1.9928			
Pt–O4	2.0382	2.011-2.021	2.060	1.891
Pt–N	2.1209	2.035	-	-
валентные углы	комплекс 5	молекулярная структура цис-[PtCl ₂ (gly) ₂], [267]	структура фрагмента [PtCl ₅ (H ₄ O ₂)] в кристалле [H ₁₃ O ₆][PtCl ₅ (H ₄ O ₂)]·2(18CR6), [68]	молекулярная структура [TaCl ₂ ·C ₈ H ₁₆ O ₅][TaCl ₆], [74]
Cl11–Pt–Cl12	91.299	92.49	88.52-178.31	162.23
Cl11–Pt–Cl13	86.776	-		
Cl11–Pt–N	177.058	174.02	-	-
Cl12–Pt–N	87.739	89.82	-	-
Cl13–Pt–N	96.027	-	-	-
O3–Pt–N	78.398	-	-	-
O4–Pt–N	85.341	83.53	-	-

Расчитанные величины (таблица 10) находятся в разумном согласии с экспериментом. Квантовохимический расчет, проведенный для оптимизированной структуры **5**, показал также значения торсионных углов (таблица 11), согласующиеся с представленными ниже экспериментальными данными ИКС и СКР.

Таблица 11 – Торсионные углы в подандосодержащих фрагментах соединения **5**

торсионный угол	ϕ , град	торсионный угол	ϕ , град
$C^1-C^2-O^4-Pt$	+95.7	$C^6-O^1-C^3-C^4$	-64.3
$O^2-C^1-C^2-O^4$	+70.5	$C^5-C^6-O^1-C^3$	-164.3
$C^4-O^2-C^1-C^2$	-114.2	$O^3-C^5-C^6-O^1$	-42.9
$C^3-C^4-O^2-C^1$	+104.5	$Pt-O^3-C^5-C^6$	-58.9
$O^1-C^3-C^4-O^2$	-72.7		

Согласно данным расчетов триэтиленгликолевая цепочка характеризуется наиболее энергетически выгодной гош-конформацией. (G) относительно связей С–С (величины торсионных углов лежат в интервалах 42.7° - 72.7°). Энергетически выгодная относительно связи С–О транс-конформация (Т) реализуется для торсионного угла $C^5-C^6-O^1-C^3$ (-164.3°). Конформация относительно двух из связей С–О является промежуточной между G- и T-конформациями – S (скеу): торсионные углы $C^3-C^4-O^2-C^1$ ($+104.5^\circ$) и $C^4-O^2-C^1-C^2$ (-114.2°). Для углов $C^6-O^1-C^3-C^4$ и $Pt-O^3-C^5-C^6$ относительно связи С–О наблюдается G-конформация. Для торсионного угла $C^1-C^2-O^4-Pt$ относительно связи С–О конформация приближается к G-конформация (+ 95.7°). Для замыкания структур в цикл этиленгликолевые фрагменты должны быть разной конформации, что и наблюдается согласно данным квантово-химических расчетов.

С образованием бидентатного мостика O^3-Pt-O^4 концевые этиленгликолевые звенья замыкаются с образованием платиносодержащего металлоцикла (рис. 40). Разворот поданда позволяет иону платины сформировать координационный узел с атомами кислорода алкоксильных фрагментов (RO^-), не нарушая октаэдрической симметрии.

Для Pt^{IV} известна ярко выраженная тенденция к координации шести лигандов с октаэдрической симметрии [120]. Таким образом, можно сделать вывод, что конформационное состояние этиленгликолевых звеньев в **5** неоднородно.

Изучение колебательных спектров соединений 5–8. Отнесение экспериментально найденных частот в молекулах **CR** и подандов обычно проводят на основе данных теоретического анализа нормальных колебаний полиэтиленгликоля [246] (таблица 12). Характерные для этиленгликолевых звеньев колебательные частоты для большинства **CR**, проявляются преимущественно в одних и тех же областях, но характер спектров различный [13, 68, 79, 89, 247-250, 253]. Аналогичная картина наблюдается и для подандов, например, в фосфорсодержащих подандах и комплексах с ними [268-271].

Для **CR** и подандов переход от одного типа конформации к другому сопровождается весьма существенным перераспределением интенсивностей полос в ИКС и СКР в конформационно-чувствительных областях, что позволяет использовать возможности ИКС и СКР для эмпирического конформационного анализа [13].

Колебательные частоты этиленгликолевого звена зависят от его конформации [251, 252]. Конформация отдельного этиленгликолевого звена $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ определяется величинами трех торсионных углов, а конформация макроцикла определяется конформационным состоянием и взаимным расположением входящих в него звеньев. Поскольку колебательные частоты этиленгликолевого звена зависят от величин торсионных углов, то колебательный спектр каждого конформера индивидуален и определяется конформациями входящих в него звеньев и симметрией макроцикла как целого. Спектрально-структурные корреляции между частотами и конформацией отдельного этиленгликолевого звена или фрагмента, а именно зависимости между частотой маятникового колебания и конформацией звена $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ позволяет сопоставить спектральные характеристики с соединением, у которых известны данные РСтА и определить структуру по данным колебательной спектроскопии для комплексов, кристаллы которых, пригодные для РСА, вырастить невозможно [13, 272-274].

Не подвержено влиянию комплексообразования и фазового состояния колебание $\nu_{\text{as}}(\text{COC})$, но существенно зависит от вида конформаций, реализующихся в $\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{O}$ звеньях, изменяясь в широких пределах в зависимости от величины торсионных углов. Высокой конформационной чувствительностью обладают колебания $[\rho(\text{CH}_2)+\nu(\text{CO})+\nu(\text{CC})_{\text{CR}}]$ и $[\delta(\text{CCO}), \delta(\text{COC})]$ в областях $750\text{-}1000\text{ см}^{-1}$ и $500\text{-}600\text{ см}^{-1}$ соответственно [13] (таблица 12).

Таблица 12 – Основные колебательные частоты (см^{-1} , осуш. ваз. масло, $\sim 298\text{ К}$) в ИКС полиэтиленгликоля, 2,5-диоксангексана, **18CR6**, соединений **10-13**

Отнесение	Полиэтиленгликоль: *расч. (набл.) [246]	$\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2$ [251], кристал.	№ 5	№ 7	18CR6	№ 6	№ 8
1	2	3	4	5	6	7	8
$\nu(\text{CH}_2)$	*2940, *2943, *2883, *2873, *2874 (2939, 2950, 2890, 2885)		2952 2912	2920	2922 2854 2726	2928	2920
$\nu(\text{CN})$				2350			2260- 2290
$\nu(\text{H}-\text{Cl})$						2312	
$\delta(\text{HOH})$			1632	1648			
$\delta(\text{H}_3\text{O})^+$						1664 , 1576	1700, 1670, 1508
$\delta(\text{NH}_2)$			1568				
$\delta(\text{CH}_2);$	*1479, *1476, *1471, *1470, *1423, *1401 (1484, 1470, 1463, 1453, 1457, 1415, 1423)	1475 _{ср} , 1464 _с , 1458 _{ср} , 1450 _{осл} , 1435 _{осл} , 1411 _{осл}	1456 1424	1456 1404	1456, 14 18	1456 , 1396	1456, 1404;
$\omega(\text{CH}_2)$	*1353, *1344 (1398, 1364, 1345, 1344)	1366 _с	1376	1376 1328	1376 1352 1316	1376 1362 1352 1324	1376, 1328

Продолжение табл. 12

1	2	3	4	5	6	7	8
$\tau(\text{CH}_2)$	*1286, *1264, *1252, *1234 (1283, 1244, 1245, 1236, 1235)	1286ср, 1247с, 1208ср, 1202с	1264 1248 1224	1292 1272 1248 1200	1280 1248 1216	1296 1260 1248 1224	1292 1272 1248 1200
$\{v_{\text{as}}(\text{COC}),$ $v(\text{CC})_{\text{CR}}\}$	*1142, *1137, *1112, *1087, *1073, *1060 (1149, 1126, 1119, 1102, 1064, 1062)	1137с, 1100ос, 1080сл, 1037ср, 1028ср	1136 1120 1092	1112	1132, 1108п 1050 1030 1008	1096	1100
$\{v_{\text{s}}(\text{COC})+$ $\rho(\text{CH}_2)+$ $v(\text{CC})_{\text{CR}}\}$	*954, *941 (963, 947)	В стекловидной, хлопьевидной 984ср	910 905 890	984, 960с	993, 968, 945	980, 960	996, 960
$\{v(\text{пульс}),$ $\rho(\text{CH}_2)+v(\text{CO})\}$	*866, *847 (861, 844)	858ос	860 800 790 780	860с л, 840с , 840п	893 867 840	852 808	888п, 840
$\{\delta(\text{COC}),$ $\delta(\text{CCO})\}$	*533, *524, *366сл, *274сл, *218, *216, *164, *105, *92 (529, 508, 279, 216, 107)	569сл, 370сл, 338сл, 307сл, 262	680 424 412	752 720 624 528 448	550 464	680 424 412	752 720 624 528 448
$v(\text{Pt-O})$			448, 456	443 436			
$v(\text{Pt-N})$			400 412 424	400 528 448			
$v(\text{Pt}^{\text{IV}}-\text{Cl}),$ $v(\text{Pt}^{\text{II}}-\text{Cl}),$ $v(\text{Pt}-\mu-\text{Cl})$			340 332 317 280	340 330 286		324 275, 292	339 248

Примечание 1 – ос (очень сильные); с. (сильные); ср. (средние); сл. (слабые); осл. (очень слабые)

Изучение колебательных спектров соединений **5** и **7** в области 4000-500 см^{-1} (таблица 12).

1). В соединении **5** согласно данным ЯМР¹H полиэтиленгликолевая цепочка состоит из трех звеньев $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$. Тогда рассматривая ее как этиленгликолевый фрагмент [246] в поданде [268] или краун-эфире [13, 272, 274], выделим в ней основные колебательные частоты и сравним с данными ИКС для **18CR6**. В области ИКС 1080-1160 см^{-1} для незамещенных **CR** наблюдаются $v_{\text{as}}(\text{COC})$; в ИКС соединения **5** наблюдается мультиплетная полоса ~ 1136, 1120, 1092 см^{-1} с интенсивной компонентой при 1092 см^{-1} . Этот факт можно рассматривать как свидетельство конформационной неоднородности звеньев $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ в продукте **5**. Полосы в области 1090-1100 см^{-1} относят к колебанию TGG-звена, а в интервале 1080–1090 см^{-1} лежат полосы $v_{\text{as}}(\text{COC})$ звена TGT [13, 246, 251, 252]. Исходя из корреляций спектр-структура,

наиболее интенсивную компоненту при 1092 см^{-1} следует отнести к колебаниям звена, находящегося в конформации, близкой к TGG. Данное утверждение находит подтверждение в области $750\text{-}1000\text{ см}^{-1}$, где проявляются конформационно-чувствительные смешанные колебания $[\nu(\text{CO})+\nu(\text{CC})+\rho(\text{CH}_2)]$ и $\{\nu_{\text{(пульс)}},\rho(\text{CH}_2)+\nu(\text{CO})\}$ [272, 274]. В соединении **5** колебаниям $[\nu(\text{CO})+\nu(\text{CC})+\rho(\text{CH}_2)]$, $\{\nu_{\text{(пульс)}},\rho(\text{CH}_2)+\nu(\text{CO})\}$ соответствуют полосы $\sim 910, 905, 890, 860, 800, 790, 780\text{ см}^{-1}$.

Учитывая значения торсионных углов (см. таблицу 11) согласно расчету конформацию триэтиленгликолевой цепочки в **5** можно описать $(\text{GGS}^-)-(\text{SG}^- \text{G}^-)-(\text{T}^- \text{G}^- \text{G}^-)$. Тогда с колебаниями TGG – звена можно связать полосы $\sim 890, 860, 800\text{ см}^{-1}$. С двумя другими конформациями $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ звеньев, очевидно, связаны частоты, проявляющиеся полосами в области $905, 910\text{ см}^{-1}$ и $780, 790\text{ см}^{-1}$.

2). В соединении **7** согласно данным ЯМР¹H полиэтиленгликолевая цепочка состоит из пяти звеньев $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$. Пять этиленгликолевых звеньев, очевидно, замыкаются, формируя координационный узел с помощью концевых алкоксигрупп и Pt^{IV} . Поэтому спектральная картина в области $750\text{-}1000\text{ см}^{-1}$ (см. таблица 12), где проявляются колебания $\{\nu_s(\text{COC})+\nu(\text{CC})+\rho(\text{CH}_2)\}$ и $\{\rho(\text{CH}_2)+\nu(\text{CO})+\nu(\text{CC})\}$ отдельных этиленгликолевых звеньев иная, по сравнению с ИКС соединения **5**. Этот факт можно рассматривать также как свидетельство конформационной неоднородности звеньев $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ в соединении **7**.

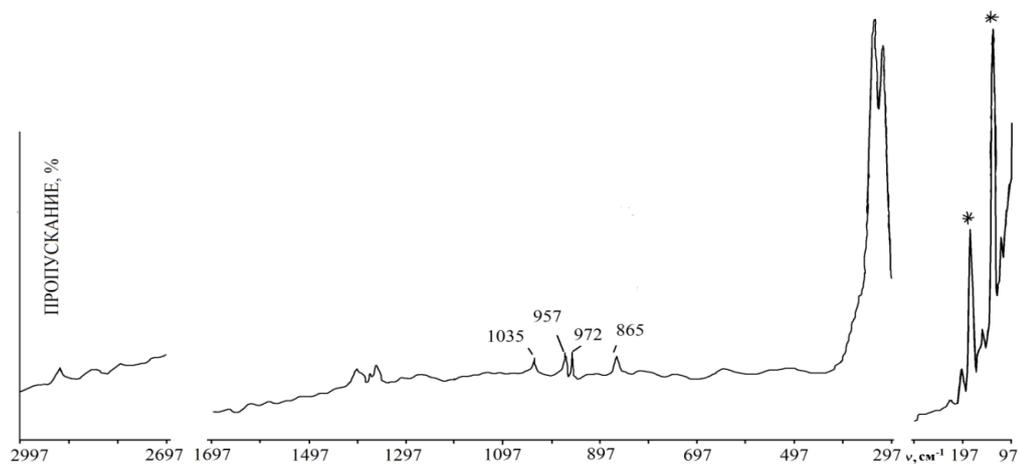


Рисунок 41 – СКР соединения **7** (* - возбуждающая линия)

ИКС в интервале $800\text{-}900\text{ см}^{-1}$ представлен интенсивной полосой с максимумом $\sim 840\text{ см}^{-1}$ и перегибом при $\sim 816\text{ см}^{-1}$, а также слабой полосой $\sim 860\text{ см}^{-1}$. В СКР в этой области наблюдаются лишь линии средней интенсивности $\sim 865\text{ см}^{-1}$ (рисунок 41). Заметная асимметрия низкочастотного контура этой полосы (865 см^{-1}) может быть связана с вкладом в поглощение частот при $\sim 840, 816\text{ см}^{-1}$ (см. таблица 12, стр.115-116).

В ИКС в интервале 900-1000 см^{-1} наблюдается сложная полоса, у которой низкочастотная компонента с максимумом $\sim 960 \text{ см}^{-1}$ является более интенсивной по сравнению с высокочастотной $\sim 984 \text{ см}^{-1}$. В СКР с ними можно соотнести линии $\sim 972, 957 \text{ см}^{-1}$. Характер спектра свидетельствует в пользу конформационной неоднородности полиэтиленгликолевой цепочки. Согласно спектрально-структурным корреляциям [13, 272, 273] присутствие в спектрах полос в области 950-960 см^{-1} свидетельствует о наличии TGT – звена. Наблюдаемая $\sim 840 \text{ см}^{-1}$ п.п. характерна для звена TGT конформации и также свидетельствует в пользу присутствия в полиэтиленгликолевой цепочки фрагмента TGT-TGG конформации.

Присутствие этиленгликолевого звена TGG конформации подтверждается также линией $\sim 865 \text{ см}^{-1}$ в СКР (рисунок 41) и соответствующей ей полосой поглощения ИКС $\sim 860 \text{ см}^{-1}$ (см. таблица 12). Полосу поглощения $\sim 816 \text{ см}^{-1}$ следует отнести к звену конформации TGS. Слабая полоса $\sim 984 \text{ см}^{-1}$ соотнесена с присутствием звена TTT. Поскольку аналогичная линия встречается в спектрах свободного олигоэтиленгликоля [246, 251], краун-эфиров [13] и подандов [269, 270].

В области ИКС 1080-1160 см^{-1} наблюдается сложная полоса с интенсивной высокочастотной компонентой $\nu_{\text{as}}(\text{COC}) \sim 1112 \text{ см}^{-1}$. Эту полосу, опираясь на сведения о чувствительности указанных колебаний к конформационному состоянию [13, 246, 251, 269, 272] для полиэтиленгликолей, незамещенных краун-эфиров и подандов можно также связать с колебанием звена $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, имеющего TTT конформацию. Однако в СКР также наблюдается широкая линия 1035 см^{-1} , которую соотносят с конформацией TGT – звена (рисунок 41).

Для замыкания структур в цикл этиленгликолевые фрагменты должны быть разной конформации, что наблюдается по вышеприведенным данным колебательной спектроскопии и квантово-химическому моделированию. Для взаимодействия между всеми атомами кислорода и катионом платины необходима одинаковая TGT-конформация этиленгликолевых звеньев, что не наблюдается. Следовательно, ионы платины в обоих соединениях имеют связь только с алкоксильными атомами кислорода, замыкая цикл и формируя *бидентатный координационный узел* $-\text{O}^3-\text{Pt}-\text{O}^4-$ с помощью которого концевые (ОССО)-звенья замыкаются, образуя *платиносодержащий металлоцикл*.

Изучение колебательных спектров соединений 5 и 7 в области 500–200 см^{-1} (см. таблицу 12, стр. 116). Замыкание в цикл с образованием связей $\text{O}-\text{Pt}-\text{O}$ в соединениях 5 и 7 подтверждается также поглощением в длинноволновой области ИКС. Обычно колебания связей $\text{O}-\text{M}-\text{O}$ в хелатных структурах, образуемых этиленгликолями, проявляются в ИКС в области 400–500 см^{-1} [259, 267, 275]. Очевидно, что при раскрытии части молекул макроциклов **18CR6** с образованием молекул подандов под действием соединения **3**, имеющего ислотный характер, и образованием продуктов взаимодействия соединения **3** с молекулами подандов в системе будут

появляться небольшие следы воды. Поэтому полосы поглощения в ИКС соединений **5** и **7** в области $400\text{-}500\text{ см}^{-1}$: $\sim 448, 456\text{ см}^{-1}$ и $443, 436\text{ см}^{-1}$ соответственно отнесены к $\nu(\text{Pt-O})$.

Полоса $\nu(\text{Pt-Cl})$ в соединении **5** расщепляется, имея максимумы при $340, 332, 317\text{ см}^{-1}$. Мультиплетный характер полосы и соотношении интенсивностей расщепленных компонент, а также интервал п.п, указывают на наличие в составе молекулы ионов Pt^{IV} и Pt^{II} [68, 259, 261-263, 276,]. Вышеуказанные интервалы могут быть шире и зависят от степени окисления металла. Анионная часть соединения **5** представляет комплексный анион $[\text{Pt}_2\text{Cl}_6]^{2-}$. Обычно $\nu(\text{Pt-}\mu\text{-Cl})$ проявляются ниже на $20\text{-}50\text{ см}^{-1}$: в комплексе **7** – при 286 см^{-1} .

В ИКС комплекса **7** также наблюдается интенсивная п.п. $\nu(\text{Pt-Cl}) \sim 340, 330\text{ см}^{-1}$ [70, 252, 256]. Небольшой перегиб, связан, во-первых, с присутствием ионов платины, как в катионной, так и анионной частях комплекса; во-вторых, вследствие координации конформационная неоднородность этиленгликолевых звеньев возрастает, поскольку олигоэтиленгликолевая цепочка деформируется вследствие присутствия тяжелого металлического ядра (ионы платины), входящих в структуру. Очевидно, по этой причине возрастает и частота $\delta(\text{COC}) + \delta(\text{CCO})$. Колебания $\nu(\text{Pt-}\mu\text{-Cl})$ наблюдаются $\sim 286\text{ см}^{-1}$. В СКР соединения **7** $\nu(\text{Pt-Cl})$ соответствуют интенсивные линии $347, 335, 155\text{ см}^{-1}$ (рисунок 41, стр. 117).

Молекулы растворителей и продукты превращений молекул растворителей в колебательных спектрах соединений 5 и 7. Растворители (MeNO_3 , MeCN) также участвуют в реакциях, вступая во взаимодействие как с молекулами соединений **3** и **18CR6**, так и с продуктами их распада (таблица 12, стр 115-116). Поэтому в состав выделенных соединений входят конечные продукты взаимодействия растворителей с различными соединениями, присутствующими в системе. Степень участия определяется свойствами растворителя [126].

Обладая акцепторными свойствами, MeNO_2 участвует в процессах *каталитического окисления-восстановления* совместно и под воздействием продуктов, образующихся в результате окисления осколков раскрытия краун-эфирного цикла, молекул воды, хлороводорода и соединения **3**. Так, метиламин MeNH_2 , один из продуктов превращения MeNO_2 , координируется к ионам платины, что подтверждают данные ИКС в средней и дальней области спектра продукта **5**. При этом наблюдаются п.п. $\delta(\text{NH}_2) \sim 1568\text{ см}^{-1}$ и $\nu(\text{Pt-N}) \sim 400, 412, 424\text{ см}^{-1}$, указывающие на координацию фрагмента MeNH_2 через атом азота к иону платины [259, 277]. Следует отметить, что в связи с поглощением в этой области колебаний этиленгликолевых звеньев $\{\delta(\text{COC}), \delta(\text{CCO})\}$, очевидно, последние накладываются на колебания связей ($\text{N}\rightarrow\text{Pt}$).

Кроме прочих частиц, в составе комплекса **5** присутствуют молекулы воды $\{\nu(\text{H}_2\text{O}) \sim 3200 \text{ см}^{-1}, \delta(\text{H}-\text{O}-\text{H}) \sim 1632 \text{ см}^{-1}\}$; частоты $\nu(\text{H}_2\text{O})$ обычно наблюдаются совместно с частотами $\nu(\text{N}-\text{H})$ [259]. Очевидно, молекулы воды являются межкристаллитными, выстилая пространство между молекулами комплексов с образованием системы водородных связей, на что указывает широкая и сплошная полоса в области $3600\text{--}3100 \text{ см}^{-1}$ в **5** [68, 260, 278]: подобное строение характерно для аналогичных молекулярных структур [72, 74, 77].

Соединение **3** с MeCN обычно образует молекулярные комплексы состава $\{\text{PtCl}_4 \cdot \text{MeCN}\}$ [232]. Молекулы MeCN имеют два донорных центра: НЭП на атоме азота и тройную связь $\text{C}\equiv\text{N}$. При координации MeCN к иону металла длина связи $\text{N}-\text{C}$ уменьшается, т.е. увеличивается ее прочность. В соответствии с этим происходит сдвиг п.п. группы CN в высокочастотную область. С другой стороны в результате проявления нитрильной группой π -акцепторных свойств может произойти ослабление связи $\text{C}-\text{N}$ и тогда значение $\nu(\text{C}-\text{N})$ будет пониженным по сравнению $\nu(\text{CN})$ свободного MeCN [166]. Для свободного MeCN: п.п. $\nu(\text{CN}) \sim 2267 \text{ см}^{-1}$; в соединении **7** – $\nu(\text{CN}) \sim 2350 \text{ см}^{-1}$. Координация MeCN посредством атома азота в комплексе **7** также подтверждают колебания в длинноволновой области: $\nu(\text{C}\equiv\text{N}:\rightarrow\text{Pt}) \sim 400, 448, 528 \text{ см}^{-1}$. Молекулы воды, по-видимому, связаны с молекулами MeCN водородными связями, на что указывает частоты $\nu(\text{H}_2\text{O}) \sim 3150 \text{ см}^{-1}$ и $\delta(\text{HOH}) \sim 1648 \text{ см}^{-1}$. Очевидно, молекулы воды заполняют полости между катионной и анионной частью комплекса, т.е. являются межкристаллитными.

Изучение колебательного спектра соединения 8 в области $4000\text{--}200 \text{ см}^{-1}$ (таблица 12, стр 115-116). Данные ЯМР¹H свидетельствуют, что соединение **8** является комплексом **18CR6** с ионом H_3O^+ . Стабильное появление комплекса **18CR6** с H_3O^+ при повторных синтезах с количественным выходом $\sim 25\text{--}33\%$ при низких и высоких (близких к температурам кипения MeCN) температурах проведения реакций указывает, что деструкции подвергается часть молекул **18CR6**.

В ИКС соединения **8** обнаруживаются полосы, характерные для деформационных колебаний $(\text{H}_3\text{O})^+ \sim 1700, 1652, 1508 \text{ см}^{-1}$ [79, 80, 247, 249, 254, 278-280] (таблица. 12, стр 115-116), а также интенсивные полосы в области $3600\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$, указывающие на наличие валентных колебаний $(\text{H}_3\text{O})^+$. Обычно ионы гидроксония центрирует полость макроцикла и присоединяются к нему за счет трех водородных связей $\text{OH}\dots\text{O}$ [79, 80, 247-249]. Группа из трех широких полос в интервалах $2800\text{--}2400, 2400\text{--}1900, 1800\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$ указывает на присутствие сильных водородных связей [260].

Важным аналитическим признаком присутствия H_3O^+ в виде кластеров является максимумы п.п. высокой относительной интенсивности в области $900\text{--}1450 \text{ см}^{-1}$,

обусловленные наличием симметричных деформационных колебаний $\delta(\text{НОН})$ иона гидроксония зонтичного типа. Согласно анализу данных, проведенному в ряде работ [255-258] характерными частотами на присутствия одиночных молекул H_3O^+ являются: $\nu_{\text{as}} \sim 3607.71, 3706.18, 3518-3560 \text{ см}^{-1}$; $\nu_{\text{s}} \sim 3535.08, 3389.66-3491.17 \text{ см}^{-1}$; $\delta_{\text{as}} \sim 1677.66, 1687.54, 1625.95; 1638.53 \text{ см}^{-1}$; δ_{s} (зонтичное) $\sim 891.46, 954.40 \text{ см}^{-1}$.

Исследования методом ИКС позволяют также описать конформационное строение **18CR6** в комплексе **8** и определить строение этиленгликолевых фрагментов. Рассмотрим положение основных аналитических полос координированного **18CR6** в ИКС соединения **8** по сравнению с некоординированным **18CR6** (таблица. 12, стр 115-116). Полоса конформационно-чувствительного колебания [$\nu_{\text{as}}(\text{COC}), \nu(\text{CC}_{\text{CR}})$] наблюдается в **18CR6** в виде интенсивной п.п., имеющей максимум $\sim 1108 \text{ см}^{-1}$, а также небольшие перегибы $\sim 1132, 1008 \text{ см}^{-1}$ и слабое расщепление ~ 1050 и 1030 см^{-1} . При переходе от свободного **18CR6** к соединению **8** максимум смещается на 12 см^{-1} и наблюдается при $\sim 1100 \text{ см}^{-1}$. Компоненты в виде перегибов и расщепления на полосах [$\nu_{\text{as}}(\text{COC}), \nu(\text{CC}_{\text{CR}})$] исчезают, что указывает на конформационную перестройку полиэтиленгликолевой цепи при комплексообразовании. Следует особо подчеркнуть, что это колебание не подвержено влиянию комплексообразования и фазового состояния. Поэтому упрощение спектральной картины в этой области ИКС свидетельствует о более однородном конформационном составе по сравнению с некоординированным **18CR6**. Отмеченные значения колебаний можно соотнести с реализацией в комплексе TGT-конформации в некоторых из этиленгликолевых звеньев [246, 251, 252]. Сравнительно небольшой низкочастотный сдвиг $\nu_{\text{as}}(\text{COC}), \nu(\text{CC}_{\text{CR}})$ объясним тем, что комплексы **CR** с катионами $(\text{H}_3\text{O})^+$ образуются преимущественно за счет водородных связей [247].

Колебаниям [$\nu_{\text{s}}(\text{COC}) + \nu(\text{CC}_{\text{CR}}) + \rho(\text{CH}_2)$] и [$\rho(\text{CH}_2), \nu(\text{пульс}) + \nu(\text{CO})$] в соединении **8** соответствуют п.п. $\sim 996, 960, 888, 840, 752 \text{ см}^{-1}$. Наличие большего количества п.п. указывает, что в некоторых из звеньев TGT-конформация искажается [272]. Очевидно, это связано с влиянием анионной части комплекса, в которую входят тяжелые частицы в виде комплексов платины с разными лигандами. Сравнение ИКС соединений **18CR6, 3, 7, 8** в области ниже 500 см^{-1} (таблица. 12, стр 115-116) указывает на отсутствие п.п., характерных для $\nu(\text{Pt}-\text{O})$. Наблюдаются лишь частоты $\nu(\text{Pt}-\text{Cl}) \sim 339 \text{ см}^{-1}$, а также $\nu(\text{Pt}-\mu-\text{Cl}) \sim 248 \text{ см}^{-1}$ [259, 68].

Согласно данным [232], молекулы MeCN образуют с соединением **3**, как правило, молекулярные комплексы, связываясь через атомы азота; в этом случае полосы $\nu(\text{CN})$ смещаются в область более высоких частот [166], что согласуется с появлением в ИКС соединения **8** многочисленных полос в области $2260-2290 \text{ см}^{-1}$.

Изучение колебательного спектра соединения 6 в области 4000–200 см⁻¹ (таблица 12, стр 115-116). В системе «соединение 3–MeNO₂–18CR6» одним из выделяемых продуктов является продукт **6**, в котором реализуется стабилизация катиона хлорония (H₂Cl)⁺ в комплексе **18CR6**. При этом наличие молекул воды в реакционной среде, очевидно, способствует также образованию ониевых солевых структур типа OH₃Cl.

Необычность состава в комплексе **6** является кажущейся. Поскольку (H₂Cl)⁺ всегда образуется или в качестве примеси или в виде основного продукта при проведении взаимодействия между компонентами в концентрированных водных растворах, а образование ониевых солей также не противоречит составу реакционной среды и подтверждается данными работ [77, 74]. Кроме того, все эти частицы надежно фиксируется с помощью ИКС [281-283, 79]. Однако, небольшие количества комплекса, выделяемого из раствора при кристаллизации, не позволяет судить о количестве выделяющегося хлористого водорода.

Для соединения **6** наблюдаются частоты $\nu(\text{H}-\text{Cl}) \sim 2312 \text{ см}^{-1}$ [279, 283], а также полосы, характерные для деформационных колебаний (H₃O)⁺ $\sim 1664, 1576 \text{ см}^{-1}$ [279, 280] (таблица 12, стр 115-116). Фиксируется группа из трех широких полос 2800-2400, 2400-1900, 1800-1600 см⁻¹, указывающая на наличие валентных колебаний (H₃O)⁺ и сильных водородных связей [260].

Колебание [$\nu_{\text{as}}(\text{COC}), \nu(\text{CC}_{\text{CR}})$] при переходе к соединению **6** от свободного **18CR6** смещается на 8 см⁻¹ и наблюдается при 1096 см⁻¹. Компоненты в виде перегибов и расщепления на п.п. [$\nu_{\text{as}}(\text{COC}), \nu(\text{CC}_{\text{CR}})$] исчезают, что указывает на конформационную перестройку полиэтиленгликолевой цепи при комплексообразовании. Положение частоты $\nu(\text{H}-\text{Cl})$ и частот скелетных валентных колебаний эфирных звеньев согласуется с фактом координации катиона (H₂Cl)⁺, образуемого молекулами хлороводорода. Поскольку в ИКС соединении **6** наблюдаются п.п. $\nu(\text{H}-\text{Cl}), \nu(\text{H}_3\text{O})^+$, а также наблюдаются п.п., указывающие на наличие сильных водородных связей, то это, предполагает, по-видимому, кристаллизацию части гидратированных молекул хлористого водорода как в виде хлоридов оксония [283], так и в виде катионов хлорония в составе комплекса с **18CR6**. Незначительное низкочастотное смещение п.п. $\nu_{\text{as}}(\text{COC}), \nu(\text{CC}_{\text{CR}})$ в соединении **6** по сравнению с **18CR6** указывает, что комплекс с катионом (H₂Cl)⁺ образуется преимущественно за счет водородных связей [281, 283].

Упрощение спектральной картины в области колебаний [$\nu_{\text{as}}(\text{COC}), \nu(\text{CC}_{\text{CR}})$] свидетельствует о более однородном конформационном составе по сравнению с некоординированным **18CR6**. Отмеченные значения колебаний можно соотнести с реализацией в комплексах TGT-конформации в некоторых из этиленгликолевых звеньев [146, 251, 252]

Изменения в области 1000-750 см⁻¹ носят более частный характер при сравнении ИКС соединений **6** и **8**. Колебаниям [$\nu_{\text{s}}(\text{COC}) + \nu(\text{CC}_{\text{CR}}) + \rho(\text{CH}_2)$] и [$\rho(\text{CH}_2), \nu(\text{пульс}) + \nu(\text{CO})$] в

соединении **6** соответствуют **п. п.** при 980, 960, 852, 808 см^{-1} . Наличие большего количества полос, по-видимому, указывает, что в некоторых из звеньев TGT-конформация искажается [272]. Очевидно, это связано с тем, что ион хлорония не центрирует полость макроцикла, а связывается лишь с двумя атомами кислорода макроцикла. Накладывает влияние и анионная часть комплекса, включающая металлическое ядро.

Сравнение ИКС соединений **18CR6**, **3** и **5**, **6** в области ниже 500 см^{-1} (таблица 12, стр 115-116) показывает отсутствие п.п., характерных для $\nu(\text{Pt}-\text{O})$. Наблюдаются лишь частоты $\nu(\text{Pt}-\text{Cl}) \sim 324 \text{ см}^{-1}$, а также $\nu(\text{Pt}-\mu-\text{Cl}) \sim 275, 292 \text{ см}^{-1}$ [68, 259].

Исследование соединений 5-8 методом электронной спектроскопии. Для подтверждения ионного состояния платины в соединениях **5-8** сняты ЭСП в интервале 300-700 нм в разных растворителях (**5**–в ДМФА, Me_2CO ; **6**–в Me_2CO ; **7**–в MeCN ; **8**–в CHCl_3) (таблица 13).

Таблица 13 – Данные ЭСП для ионов Pt^{IV} и Pt^{II} в соединениях **5-8**

Продукт	λ_{max} , нм (ϵ)	Предполагаемое отнесение (d-d)-перехода {дано на основе [129, 233]}
5	588 (4), 552 (17), 482 (9); 417 (85) 384 (204), 338 (41) 463 (35); 344 (540); 476 (17500);	${}^3\text{E}_g, {}^3\text{E}_g, {}^3\text{A}_{2g}, {}^3\text{A}_{2g},$ ${}^1\text{A}_{2g}, {}^1\text{E}_g;$ ${}^3\text{T}_1, {}^1\text{T}_1^a;$ IT;
6	483 (27), 465 (32); 378 (220), 353 (294)	${}^3\text{T}_1; {}^3\text{T}_2; {}^1\text{T}_1^a; {}^1\text{T}_2$
7	485 (27), 468 (32); 379 (220), 357 (294) 377 (30); 327 (160)	${}^3\text{T}_1, {}^3\text{T}_2, {}^1\text{T}_1^a, {}^1\text{T}_2$ ${}^3\text{T}_1; {}^1\text{T}_1^2$
8	483 (27), 465 (32); 378 (220), 353 (294)	${}^3\text{T}_1, {}^3\text{T}_2, {}^1\text{T}_1^a, {}^1\text{T}_2$

ЭСП продуктов **6-8** показывают наличие **п.п.**, характерных для хлоридной системы Pt^{IV} . В ЭСП продуктов **7-8** наблюдаются также **п.п.**, характерные для разнолигандных хлоридных систем Pt^{IV} . Интенсивность полос средняя. Сравнительные исследования ЭСП [129а, 233а] указывают, что λ_{max} для **п.п.**, наблюдаемых в области 350-480 нм, очевидно, соответствуют электронным переходам в пределах параметра расщепления d-уровня октаэдрических комплексов Pt^{IV} .

Для сильно восстановленной хлоридной системы Pt^{II} в продукте **5** наблюдается большое количество **п.п.** Кроме того, в ЭСП продукта **5** наблюдаются λ_{max} , соответствующие электронному переходу в пределах параметра расщепления d-уровня октаэдрического комплекса Pt^{IV} . Продукт **5** можно классифицировать как интервалентный комплекс, образованный в виде ионной пары ($\text{Pt}^{\text{IV}}-\text{Pt}^{\text{II}}$). Спектр смешанновалентной системы в соединении **5** представляет наложение спектров компонентов с добавлением интервалентного (IT) перехода (перескок электрона между двумя металлическими центрами) [129а, 133а]. Ниже 300 нм в ЭСП всех четырех комплексов наблюдается интенсивное поглощение, связанное с

сольватацией или пересольватацией ионов платины, не позволяющее выявить λ_{\max} , в УФ области.

Дериватографические исследования продуктов 6, 8 (таблица 14). Для уточнения предложенных брутто- и структурных формул соединений, а также выяснения термической стабильности комплексов проведены дериватографические исследования.

Таблица 14 – Исследования фазовых переходов в продуктах 6 и 8

$\{2[\text{H}_2\text{Cl}\cdot 18\text{CR6}]^+[\text{Pt}_2\text{Cl}_{10}]^{2-}\}\cdot 2(\text{OH}_3\text{Cl})$ (6)					
TG, %	T, °C	Интервал, °C	Пик ДТА, °C	Потеря массы, %	
				По TG-кривой	Расчетная
		0-128	-	2.90	2.61
		128-201	160 (эндо)	50.00	51.14
		201-263	244 (экзо)	9.00	17.09
		263-403	-		
		403-504	-	2.60	
Продукт термоллиза: Pt ₂ Cl				Σ71.50	Σ70.84
$\{3[\text{H}_3\text{O}\cdot 18\text{CR6}]^+[\text{Pt}_2\text{Cl}_{10}]^{2-}[\text{PtCl}_5\cdot \text{MeCN}]\cdot 2(\text{MeCN})\}\cdot 3(\text{MeCN})$ (8)					
TG, %	T, °C	Интервал, °C	Пик ДТА, °C	Потеря массы, %	
				По TG кривой	Расчетная
		0-127	-	5.50	5.55
		127-160	152 (эндо)	23.60	23.80
		160-192	169 (эндо)	27.70	28.03
		192-377	-	14.10	14.40
		377-477	429 (экзо)	8.10	8.81
Продукт термоллиза: Pt				Σ79.00	Σ80.59

Общей особенностью зависимостей TG/DTG/DTA является многостадийность процессов термоллиза, на, что указывает по несколько максимумов на DTG/DTA кривых и говорит о сложном составе продуктов. На DTG-кривых продуктов 6 и 8 наблюдаются по два неравных по интенсивности DTG-пика, указывая на плавление двух неравных по массе частей комплекса и доказывая, в частности, что тяжелые ионы платины входят только в одну из частей продукта. На сложный состав аддуктов указывает и несколько эндопиков, например, в продукте 8.

Из данных по т.пл. 18CR6 (38–39°C), соединения 6 (160°C) и соединения 8 (152°C) следует, что до т.пл. комплексов на TG/DTG/DTA-кривых не наблюдается резких пиков, отвечающих значительным потерям массы и тепловым эффектам. Фиксируются только процессы, связанные с потерей легколетучих компонентов. Последнее является указанием на то, что некоторые из частиц, по-видимому, входят в состав продукта в виде кристаллогидрата. Однако учитывая, что связывание 18CR6 с H₃O⁺ или H₂Cl⁺ происходит в большей степени с

помощью водородных связей, то можно утверждать, что катионную часть обоих продуктов составляет комплексы **18CR6**.

Сравнение процессов термолитиза соединений **6** и **8** при т.пл. и после т.пл. показывает следующее. Для соединения **6** при 160°C (эндопик) наблюдается резкая потеря массы, связанная с его плавлением и разложением (найденно~ 50.00 %, вычислено 51.14 %). Учитывая данные по потерям массы в продукте **6** в интервале температур после 128°C, можно заключить, что эндопик при 160°C связан с одновременным разрушением двух молекул комплекса **18CR6** с H_2Cl^+ . Этот вывод указывает на равнозначность двух молекул комплекса **18CR6** с H_2Cl^+ в общей структуре супрамолекулярного ассоциата. Потеря массы на TG/DTG-кривых и DTA-эффекты после 160°C связаны с процессами термоокислительной деструкции молекул краун-эфира, удалением с продуктами термолитиза хлорид-ионов и термическим разрушением иона $[\text{Pt}_2\text{Cl}_{10}]^{2-}$, а также образованием и разрушением образующихся продуктов термолитиза.

В продукте **8** наблюдается два эндопика: при 152°C в интервале 127–160°C и при 169°C в интервале 160–192°C. Учитывая, что в обоих интервалах наблюдается равнозначная и значительная потеря массы от рассчитанной молекулярной массы продукта (соответственно найдено ~ 23.60, 27.70 %, вычислено 23.80, 28.03 %), можно утверждать о более сложном составе продукта **8** по сравнению с продуктом **6** (таблица 14). С учетом данных по потерям массы (интервалы 127-160°C, 160-192°C) и данных элементного анализа в продукте **8** можно заключить, что два эндопика (152, 169°C) связаны со ступенчатым разрушением трех молекул комплекса **18CR6** с H_3O^+ . В первую очередь, это указывает на неравнозначность данных частиц в общей структурной архитектуре аддукта. Температуру 152°C следует принять за т.пл. продукта, поскольку нарушается общая система ВМВС.

После 169°C наблюдается значительный температурный интервал, связанный с процессами термоокислительной деструкции всех частиц, составляющих продукт, о чем свидетельствуют данные по потере массы на TG/DTG-кривых и DTA-эффекты. Особенностью термолитиза соединений **6** и **8** являются высокие т. пл. (по сравнению с т.пл. **18CR6**). Это дает основание говорить об относительно высокой термической устойчивости продуктов. Сравнение TG/DTG/DТА диаграмм соединений **6** и **8** с данными, приведенными в [284], позволяет сделать предположение о близости их к сложным соединениям, очевидно, супрамолекулярным ассоциатам.

Дериватографические исследования продуктов 5, 7 (таблица 15). Сравнение дериватографических зависимостей продуктов **5** и **7** (таблица 15) указывает на близкие по характеру процессы термоокислительной деструкции, протекающие в них. На DTG- кривых в соединениях **5** и **7** наблюдается два примерно равных по площади DTG-пика, что указывает на плавление двух равных по массе частей продукта. Очевидно в катионную и анионную части

обоих продуктов входят тяжелые ионы платины. На DTG-кривых обоих продуктов наблюдаются следующие друг за другом два участка, где происходит основная потеря массы.

Таблица 15 – Исследования фазовых переходов в продуктах **5** и **7**

$\{2[\text{PtCl}_3 \cdot \text{MeNH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4]^+ \cdot [\text{Pt}_2\text{Cl}_6]^{2-}\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5)				
	Интервал, °С	Пик ДТА, °С	Потеря массы, %	
			По TG-кривой	Расчетная
	0-134	-	4.70	5.06
	134-217	183(эндо)	29.30	29.45
	217-249	-	3.80	3.39
Продукт термоллиза: $\text{Pt}_3\text{Cl}_9\text{C}_7$			$\Sigma 37.80$	$\Sigma 37.90$
$\{[\text{PtCl}_2 \cdot 2(\text{MeCN}) \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6]^{2+} \cdot [\text{Pt}_2\text{Cl}_{10}]^{2-}\} \cdot 2(\text{MeCN}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ (7)				
	Интервал, °С	Пик ДТА, °С	Потеря массы, %	
			По TG кривой	Расчетная
	0-132	118 (экзо)	7.70	7.00
	132-249	220 (эндо)	30.30	29.70
	249-376	303 (экзо)	8.70	9.92
	376-425	389 (экзо)	2.00	2.48
Продукт термоллиза: Pt_3Cl_4			$\Sigma 48.70$	$\Sigma 49.10$

На дериватограмме продукта **5** (таблица 15) обращает на себя внимание предваряющий плавление и разложение значительный участок в интервале до 134°C, где наблюдается небольшая потеря массы (найдено ~ 4.70 %, вычислено 3.35 %), связанная, по-видимому, с удалением легколетучих компонентов из продукта **5** (MeNH_2 , H_2O). Основная потеря массы (эндозэффект ~ 183°C; найдено ~ 29.3 %, вычислено 29.51 %) наблюдается в интервале от 134 до 217°C в следующих друг за другом последовательно двух участках на TG/DTG кривых. Учитывая состав и ионный характер соединения **5**, можно заключить, что происходит разрушение органической части, влекущее общее разрушение всей архитектуры супрамолекулярного ассоциата. Интервал 217-249°C характеризуется незначительной потерей массы и связан с процессами термических превращений продуктов разложения Pt^{IV} и Pt^{II} (найдено ~ 3.80%, вычислено 4.1 %).

В продукте **7** (таблица 15) в начальном интервале температур (0-132°C) потеря массы от общей вычисленной ММ более существенная. Это косвенно подтверждает более сложный

состав продукта **7** (экзоэффект при 118°C, найдено ~ 7.7 %, вычислено 7.0 %). Экзопик указывает, что элиминирование легколетучих компонентов продукта наступает до 118°C. Происходящие процессы связаны с удалением легколетучих частей продукта разрывом водородных связей и удалением тех молекул (три MeCN), которые входят в виде сольватов. Эндоеффект при 220°C связан с плавлением и разрушением образовавшегося в результате термоллиза продукта: внутримолекулярное разрушение и окисление лиганда, удалением трех молекул MeCN. Причем, одна из них, исходя из расчета термических зависимостей, образует молекулярный комплекс с $[\text{PtCl}_5 \cdot \text{MeCN}]^-$, а две молекулы MeCN входят в состав внутренней сферы комплекса. Также происходит частичное термическое разрушение связей Pt–Cl в катионной и анионной частях соединения **7**. Количественный расчет кривой TG указывает на основную потерю массы (найденно ~ 30.30 %, вычислено 29.70 %) в интервале 132-249°C.

Для соединения **7** по сравнению с соединением **5** образование термически устойчивых продуктов его разложения наблюдается при более высоких интервалах температур. В интервалах 249-376, 376-425°C наблюдаются два экзопика (303, 389°C), связанные с процессами термических превращений продуктов разложения соединения **7**. Учитывая близкие по значениям температуры эндопиков соединений **5** (183°C) и **7** (220°C), можно отметить близкую термическую устойчивость образующихся комплексов, что, можно связать с близкой природой лигандов, образующих данные супрамолекулярные ассоциаты.

Структурно-химический аспект образования соединений. Таким образом, соединение **3** разрушает **18CR6** в апротонных обезвоженных растворителях. В результате в твердую фазу в растворителях с высокой ДП выделяется по два продукта реакции, представляющих высокодисперсные супрамолекулярные ассоциаты со стехиометрическим составом. Хлорокомплексы платины входят в анионную часть обоих продуктов, При этом катионную часть в одном типе продуктов представляют комплексы платины с олигоэтиленгликолями (осколки молекул краун-эфиров), которые можно отнести к виду подандов; в другом типе продуктов катионная часть представлена комплексами **18CR6** с ионами гидроксония либо хлорония. В $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, являющимся малополярным растворителем с низкой ДП, в процессе реакции образуется один продукт, представляющий высокодисперсный порошок, однако продукты расщепления не стабилизируются из за низкой ДП и полярности. Таким образом, влияние растворителей на выходы продуктов показывает, что протекающие процессы оканчиваются стадией, которую можно назвать условно *экстракцией термодинамически стабильных продуктов*.

Поскольку в реакциях использованы обезвоженные растворители, то появление в химической системе воды очевидно происходит из за раскрытия и разрушения части молекул краун-эфира под действием кислотного соединения **3** и ведет к появлению в химической

системе алкоксильных фрагментов, хлористого водорода, ионов гидроксония и хлорония, возможных продуктов превращений растворителей. Следует отметить, что одним из доказательств расщепления части молекул лиганда может служить факт присутствия в реакционной смеси, освобожденной от основного продукта, маслоподобных продуктов.

3.2.3. Реакции дибензо-18-краун-6 с хлоридом платины(IV)

Взаимодействие между соединениями **3** и **DB18CR618CR6** исследовано в нитрометане MeNO₂, ацетонитриле MeCN, 1,2-дихлорэтане C₂H₄Cl₂. Условия проведения реакций аналогичны условиям проведения реакций с **18CR6**. Однако только проведение реакции в MeNO₂ приводит к выделению твердого стехиометрического продукта **6б** (таблица 16) [285].

Таблица 16 – Некоторые экспериментальные характеристики продукта **6б**

Продукт	Цвет	т.пл./т.разл., °С	Выход, %	Исследование растворимости в:		
				MeCN	C ₂ H ₄ Cl ₂ , ДМФА	HNO ₃ , NH ₃ , C ₆ H ₆
DB18CR6	белый	163-164;-	-	MeCN	C ₂ H ₄ Cl ₂ , ДМФА	HNO ₃ , NH ₃ , C ₆ H ₆
6б	горчичный	154/173	31	раст.	незначительно	не раствор.

Соединение **6б** имеет ионную природу, на, что указывают результаты измерения электропроводности его раствора ($24 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{см}^{-1}$) по сравнению с чистым растворителем (MeCN – $3.0 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{см}^{-1}$).

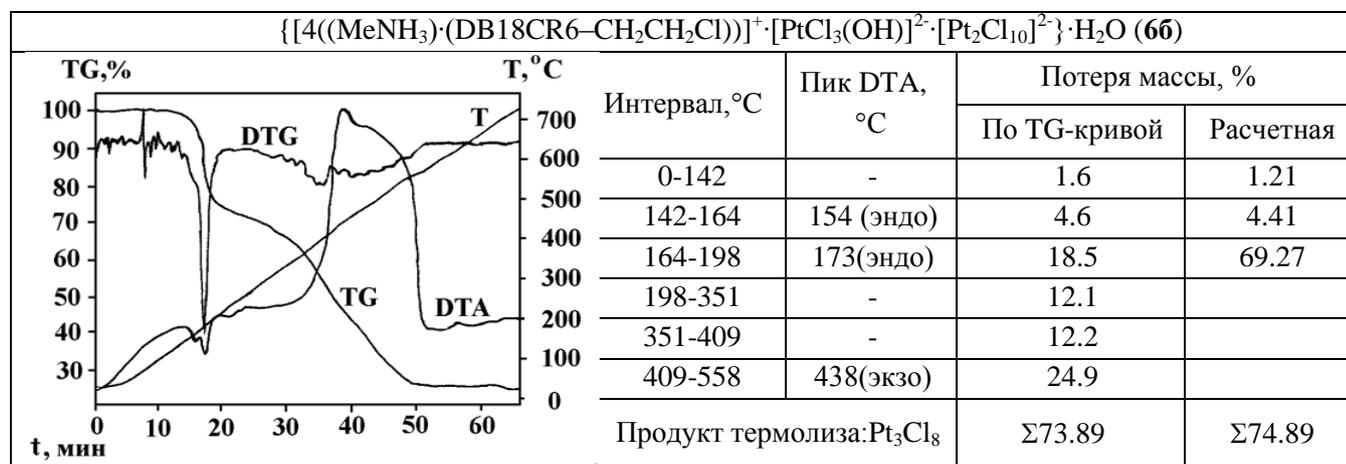
Выход продукта **6б** (31%) вполне согласуется с общей схемой процесса взаимодействия соединения **3** с краун-эфиром в апротонных растворителях – раскрытия/расщепления части молекул **DB18CR6**. Но стерические затруднения, связанные с присутствием ароматических фрагментов в молекуле **DB18CR6**, не способствуют образованию открытоцепных молекул олигоэтиленгликолей, способных к образованию термодинамически стабильного твердофазного продукта. Поэтому в MeCN и C₂H₄Cl₂ взаимодействие **3** и **DB18CR6** приводит к образованию высокодисперсных порошков, представляющих многокомпонентные трудноразделимые смеси продуктов реакции, состав которых определить не удалось. При этом длительное стояние растворов продуктов приводит к образованию маслоподобных смесей, что указывает косвенно на разложение молекул краун-эфира во время реакции.

С целью уточнения предложенной брутто-формулы, а также выяснения термической стабильности продукта **6б** проведены дериватографические исследования (таблица 17).

Из сопоставления дериватографических кривых продуктов **6б** (таблица 17) и **6** (таблица 14, стр. 124) следует, что они имеют близкий характер, но и некоторые отличия. В первую очередь, это указывает на то, что в состав продукта **6б** также входит лиганд в виде **CR**. Сопоставление температур плавления исходного лиганда **DB18CR6** (163°C) и комплекса **6б** (154°C) показывает, что до точки плавления на TG/DTG/DTA-кривых не наблюдается резких пиков, отвечающих значительным потерям массы и тепловым эффектам, а наблюдаются

процессы, связанные с разрывом водородных связей и потерей легколетучих компонентов. Однако первый эндопик в **6б** наблюдается при 154°C, что ниже т. пл. **DB18CR6** (163°C). Это позволяет утверждать, что в составе продукта **6б** присутствует не сам **DB18CR6**

Таблица 17 – Исследования фазовых переходов и растворимости в продукте **6б**



Из совокупности данных (элементный анализ, дериватография) и представленных далее результатов ЯМР¹H и ИКС следует, что при расщеплении части молекул краун-эфира в результате гидролиза соединения **3** с выделением хлористого водорода, оставшиеся молекулы **DB18CR6** превращаются в **DB18CR-CH₂CH₂Cl**.

В интервале 142-164°C потеря массы незначительна, что очевидно в этом интервале происходит разрушение одной из частей ассоциата **DB18CR6-CH₂CH₂Cl** с (MeNH₃)⁺: разложение (MeNH₃)⁺, отщепление хлорэтильного фрагмента от **DB18CR** и его разрушение.

В интервале (164-198°C) происходят дальнейшие процессы разрушения, связанные со ступенчатым разложением самого **DB18CR6** и разложение всех частиц, составляющих супрамолекулярный ассоциат.

Отличительной чертой ДТА-кривой продукта **6б** является небольшая площадь пика, связанного с плавлением. Из чего следует, что продукт **6б** менее прочен термически, чем соединение **6**. *Учитывая, что исходным лигандом в синтезе являлся **DB18CR6**, то можно заключить следующее: усиление жесткости краун-эфира и закрепление конформационно-подвижных этиленгликолевых звеньев не способствует взаимодействиям соединения **3** с **DB18CR6**.*

Детальная информация о строении продукта **6б** получена при исследованиях методами ЯМР¹H, колебательной и электронной спектроскопии.

Изучение продукта 6б методом спектроскопии ЯМР¹H. Спектр ЯМР¹H для **DB18CR6** (растворитель CHCl₃-d или CH₂Cl₂-d₂, эталон TMS, δ, м.д.): 3.75 м (OCH₂, 8H); 3.89 м (OCH₂, 8H); 6.98 д, 7.05 д, 7.25 д, 7.40 д (ArH, 8H).

Замещение одного из атомов водорода на хлорэтильный фрагмент в арильных кольцах **DB18CR6** изменяет данные в спектре ЯМР¹H следующим образом. Спектр ЯМР¹H для **DB18CR6-CH₂CH₂Cl** (растворитель CH₂Cl₂-d₂, эталон TMC, δ, м.д.): 3.74-3.79 м (OCH₂, 32H); 3.82-3.89 м (OCH₂, 32H); 6.97-6.99 м; 7.05-7.12 м; 7.25-7.32 м, 7.40-7.44 м (ArH, 28H); 3.464-3.469, м (Ar-CH₂CH₂Cl; 8H); 2.241-2.246 м (Ar-CH₂CH₂Cl; 8H).

Другие группы, входящие в состав **6б**, например, MeNH₃⁺, при растворении продукта подвергаются пересольватации, и зафиксировать их с помощью метода ЯМР¹H не представляется возможным, что дополнительно подтверждает информацию о том, что соединение является супрамолекулярным ассоциатом (аддуктом). Очевидно, вся молекулярная архитектура продукта **6б** удерживается водородными связями.

Изучение продукта 6б методом ИК спектроскопии. Анализ ИКС продукта **6б** в области 750-1300 см⁻¹ показывает, что кроме сдвига конформационно-чувствительных частот $\nu_s(\text{Ph-OC})$, $\nu_{as}(\text{Ph-OC})$, $[\delta(\text{CCH})_{AR}]$, $\nu_{as}(\text{COC})$, $\nu(\text{CC})_{CR} + \delta(\text{CCH})_{AR}$, $[\nu_s(\text{COC}) + \rho(\text{CH}_2) + \nu(\text{CC})_{CR}]$ и $[\nu_{\text{пульс}}, \rho(\text{CH}_2) + \nu(\text{CO})]$ наблюдается заметное перераспределение их интенсивностей и упрощение ИКС, что указывает на факт образования нового соединения (таблица 18).

Таблица 18 – Основные колебательные частоты (см⁻¹) в ИКС **DB18CR6** и **6б** (осуш. ваз.масло)

Отнесение	DB18CR6	Соединение 6б
$\nu(\text{CH})_{AR}$, $\nu(\text{CH}_2)$	3062, 2922, 2856, 2726	2928
$\delta(\text{HOH})$		1630
$\nu(\text{CC})_{AR}$	1596, 1510, 1490	1594, 1504
$\delta(\text{CH}_2)$;	1456, 1418	1484, 1456, 1420
$\omega(\text{CH}_2)$	1376, 1342, 1332	1392, 1376, 1344, 1320
$\delta(\text{NH}_3)^+$		1304
$\tau(\text{CH}_2)$, $\nu_s(\text{PhOC})$, $\nu_{as}(\text{PhOC})$	1292, 1258, 1232	1252, 1232, 1208
$\delta(\text{CCH})_{AR}$, $\nu_{as}(\text{COC})$, $\nu(\text{CC})_{CR}$ + $\delta(\text{CCH})_{AR}$	1170, 1132, 1124п, 1080, 1062, 1046, 1042, 1026	1172, 1128, 1096, 1056
$\nu_s(\text{COC}) + \rho(\text{CH}_2) + \nu(\text{CC})_{CR}$	996, 932, 916	984, 952
$\nu_{\text{пульс}}, \rho(\text{CH}_2) + \nu(\text{CO})$	900, 894, 860, 852, 842, 820, 812, 778	880, 840, 832, 824, 796
$\delta(\text{CH})_{AR}^{\text{HIII}}$	750, 740, 728	784, 768, 744
$\nu(\text{CCl})$		620
$\delta(\text{COC}) + \delta(\text{CCO})$	606, 596, 558, 496	601, 547, 528, 492
$\nu(\text{Pt-O})_{OH}$, $\nu[\text{Pt}^{\text{IV}}-\text{Cl}]$; $\nu[\text{Pt}^{\text{II}}-\text{Cl}]$; $\nu[\text{Pt}\mu\text{Cl}]$		476; 332; 304; 259

В соответствие с корреляциями спектр-структура [286] частота $\nu_{as}(\text{COC})$, наблюдаемая при $\sim 1128 \text{ см}^{-1}$, указывает на присутствие звеньев конформации TGG. Однако, интенсивный синглет $[\nu_s(\text{COC}) + \rho(\text{CH}_2) + \nu(\text{CC})_{CR}] \sim 952 \text{ см}^{-1}$ и дублет $[\rho(\text{CH}_2) + \nu(\text{CO})] \sim 832, 840 \text{ см}^{-1}$ характерны для TGT конформации этиленгликолевых звеньев.

Очевидно, в продукте **66** присутствуют этиленгликолевые звенья разных конформаций, о чем свидетельствует слабый перегиб $\sim 984 \text{ см}^{-1}$, указывающий на искажение TGT конформации. В пользу данного факта говорит и появление слабого перегиба $\nu_{\text{пульс}} \sim 796 \text{ см}^{-1}$, характеризующего TCT-TGT фрагменты.

С другой стороны, незначительное расщепление $\sim 880 \text{ см}^{-1}$ и перегиб $\sim 824 \text{ см}^{-1}$ дублета $[\rho(\text{CH}_2) + \nu(\text{CO})] \sim 832, 840 \text{ см}^{-1}$ подтверждает присутствие звена $\text{TGG}^+ \text{TGS}$ конформации. Его появление происходит за счет поворота вокруг одной из связей С-С, вследствие чего соответствующий гош-фрагмент может поменять знак своего торсионного угла. Очевидно, искажение макроциклической системы происходит вследствие присутствия заместителя в бензольном кольце, а также сложной анионной части комплекса.

Таким образом, происходящие изменения конформации макроцикла в соединении **66** свидетельствуют в пользу факта образования нового соединения.

В ИКС наблюдаются две полосы колебаний $\nu(\text{Pt}-\text{Cl}) \sim 332, 304 \text{ см}^{-1}$, причем, высокая интенсивность их свидетельствует в пользу внешнесферного характера платиносодержащих группировок по отношению к краун-эффиру.

Интересным фактом, указывающим на глубокое расщепление молекул **DB18CR6** и проходящим процессам его, является появление частицы $[\text{PtCl}_3(\text{OH})]^{2-}$: $\nu(\text{Pt}-\text{O})_{\text{OH}} \sim 476 \text{ см}^{-1}$ [287, 288]. Причем, в области $3500\text{-}3200 \text{ см}^{-1}$, где обычно наблюдаются валентные колебания связей О-Н гидроксогрупп и молекул воды, наблюдаются как резкие, так и сглаженные пики, что подтверждает наличие в составе **66** разных частиц, по-видимому, как молекул воды, так и гидроксогрупп.

Катион $(\text{MeNH}_3)^+$, образующий связи с **DB18CR6-CH₂CH₂Cl**, появляется в результате процессов раскрытия и расщепления макроцикла, что влечет появление в зоне реакции алкоксильных групп, воды, хлористого водорода и т.д. При этом оставшаяся нерасщепленной часть молекул **CR** гидратируется и молекулы воды могут располагаться как вне полости **CR**, так и в полости **CR**. В присутствии сильных кислот ион гидроксония может вытеснять воду с образованием устойчивого аддукта, стабилизированного водородными связями. Следует отметить, что одним из доказательств расщепления части молекул лиганда может служить факт присутствия в реакционной смеси, освобожденной от основного продукта, маслоподобных продуктов. Соединения с частицами $(\text{MeNH}_3)^+$ укладываются в общую схему предорганизованности эфирных атомов кислорода по отношению к кислым протонам [61]: $\delta(\text{NH}_3^+) \sim 1560, 1304 \text{ см}^{-1}$, а также $\nu(\text{NH}_3^+) \sim 3000 \text{ см}^{-1}$.

В соединении **66** наблюдается нерасщепленная полоса поглощения, соответствующая $\nu(\text{C}-\text{Cl}) \sim 620 \text{ см}^{-1}$, что указывает на образование хлорэтильного заместителя у бензольного

кольца (**CH₂CH₂Cl-DB18CR6**) для всех четырех молекул этого лиганда, входящих в состав соединения **6б**.

Таким образом, в системе «соединение **3-MeNO₂-DB18CR6**», как и в системе «соединение **3-MeNO₂-18CR6**» наблюдается общая тенденция к раскрытию макроциклов. Однако особенности строения и химических свойств исходных лигандов формируют разные продукты реакции для каждой из конкретных систем.

Изучение продукта 6б методом электронной спектроскопии. Для подтверждения ионного состояния платины в соединении **6б** сняты ЭСП в интервале 300-700 нм (раствор в MeCN). Предполагаемое отнесение (d-d)-перехода проведено на основе литературных данных [129а, 233а]. Сравнительные исследования ЭСП показывают, что спектр смешанновалентной системы в **6б** представляет наложение спектров компонентов хлоридной системы Pt^{IV} и разнолигандной хлоридной системы Pt^{II}, однако п.п. IT-перехода не наблюдается. Очевидно, соединение **6б** представляет собой супрамолекулярный ансамбль, в котором каждый из анионов {PtCl₃(OH)}²⁻ и {Pt₂Cl₁₀}²⁻ связан как противоион с двумя катионными комплексами {(MeNH₃)·(ClCH₂CH₂-DB18CR6)}⁺.

В ЭСП **6б** наблюдаются λ_{МАХ} (ε), нм: 463 (35); 344 (540). Они соответствуют электронным переходам в пределах параметра расщепления d-уровня октаэдрического шестикоординационного комплекса Pt^{IV}. Также наблюдаются λ_{МАХ} (ε), нм: 450 (20); 383 (48), 320 (107). Они соответствуют электронному переходу в пределах параметра расщепления d-уровня плоскокватратного четырехкоординационного комплекса Pt^{II}. Ниже 300 нм в ЭСП наблюдается интенсивное поглощение, связанное с сольватацией или пересольватацией ионов платины либо самого продукта, что не позволяет с помощью ЭСП выявить λ_{max} в УФ области полосы бензольного поглощения бензольных колец в краун-эфире.

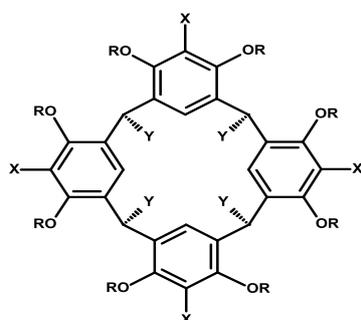
Таким образом, соединение **3** разрушает **DB18CR6** в апротонных обезвоженных растворителях. В результате в твердую фазу только в нитрометане выделен высокодисперсный супрамолекулярный аддукт со стехиометрическим составом. Схема образования продукта согласуется с общей схемой процесса взаимодействия **3** с краун-эфиром в апротонных растворителях – процессе частичного раскрытия/расщепления части молекул **DB18CR6**. Но стерические затруднения, связанные с присутствием ароматических фрагментов в молекуле **DB18CR6** и приводящие к образованию оксиароматических фрагментов сложного состава, не способствуют образованию открытоцепных молекул олигоэтиленгликолей в MeCN и C₂H₄Cl₂, способных к образованию термодинамически стабильного продукта. Поэтому в MeCN и C₂H₄Cl₂ образуются высокодисперсные трудноразделимые продукты, которые будучи оставленные в реакционной смеси образуют маслоподобные смеси, указывающие на частичное или полное разложение молекул краун-эфира.

3.3. Реакции акватрихлорида родия(III) с

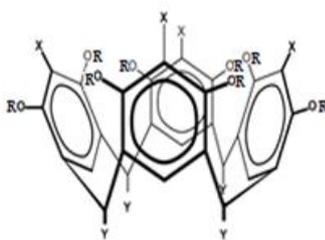
окта-2-гидроксиэтилированным производным каликс[4]резорцина

Преимущество трехмерных систем на основе **K[4]P** по сравнению с двухмерными системами **CR** заключается в возможности вводить функциональные фрагменты в верхний и нижний ободы супрамолекулы, предорганизовывая определенные нуклеофильные центры. Кроме того, каликсрезорциновая матрица, образованная арильными группами, должна быть более прочной и стабильной при использовании соединений с кислотными свойствами. Поэтому можно ожидать, что она не будет в таких случаях разрушаться.

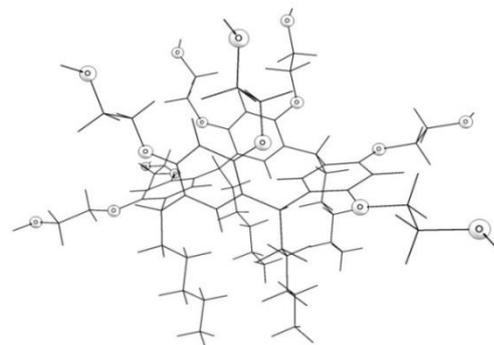
Для получения твердофазных продуктов в реакциях соединения **1** с макрогетероциклами, содержащими оксиэтилированные группы, использован макрогетероцикл на каликсрезорциновой основе – **K[4]P30**, представляющий окта-2-гидроксиэтилированное производное каликс[4]резорцина (рисунки 42, 43) [204].



2D-модель

Рисунок 42 – Структурная формула **K[4]P30**(Y = C₅H₁₁, X = H, R = CH₂CH₂OH):конформация «конус», *rrcc*-изомер [204]

3D-модель

Рисунок 43 – Оптимизированная структура молекулы **K[4]P30**

Изучение соединения K[4]P30 методами ДСР и ИК. Разный размер частиц, формируемый в различных растворителях, является важным фактором в реакциях **K[4]P** с другими соединениями. **K[4]P30** в четыреххлористом углероде CCl₄ формирует частицы со средним гидродинамическим радиусом от 200 нм до 9000 нм вне зависимости от концентрации раствора (таблица 19, рисунки А.5–А.10 Приложения А), что позволяет отнести систему к микрогетерогенным.

Таблица 19 – Результаты распределения частиц по размерам (D) для **K[4]P30** (p-тель CCl₄)

C _{KP30} , M	D ₁ нм	D ₂ нм
1·10 ⁻³	270–400 нм (36%)	2080–3400 нм (63%)
0.5·10 ⁻³	150–270 нм (8%); 780–1600 нм (72%)	5400–8800 нм (18%)
0.25·10 ⁻³	374–660 нм (16%)	8000–1000 нм (83%)
1·10 ⁻⁴	1076–1480 нм (91%)	8500–1000 нм (8%)
0.5·10 ⁻⁴	200–310 нм (26%)	7651–10000 нм (73%)
0.25·10 ⁻⁴	390–485 нм (23%)	7990–10000 нм (76%)
1·10 ⁻⁵	304–480 нм (15%)	2300–4000 нм (84%)

Для большинства концентраций наблюдается бимодальное распределение частиц по размерам D_1 и D_2 . Изменение размеров частиц связано с непрерывной диссоциацией и ассоциацией молекул в растворе. Близкие результаты получены в CHCl_3 . При смене растворителя на Me_2CO уже 77% частиц имеют размеры в пределах 64–110 нм (рисунок А.11 Приложения А). Близкие результаты получены в ДМСО. Следовательно, в Me_2CO или ДМСО часть частиц находятся в наноразмерной области. Очевидно, подобные результаты объясняются разной природой и свойствами растворителей, что влияет на ассоциацию и диссоциацию молекул.

Изучение взаимодействия соединения 1 с $\text{K}[4]\text{P}30$ в разных растворителях. Взаимодействием соединений $\text{K}[4]\text{P}30$ и 1 в разных условиях (реакции №1 и №2) получен продукт 14 (таблица 20).

Таблица 20 – Условия синтеза и некоторые характеристики продукта 14

Условия синтеза	№1 – продукт 14а	№ 2 – продукты 14б, 14в	
Инерт. атмосфера; соот. 1:K[4]P30	аргон, 8: 1 и 4: 1	аргон, 8: 1 и 4: 1	
Соединение 1 растворяем в	Me_2CO (раствор)	Me_2CO (раствор)	
K[4]P30 растворяем в	Me_2CO (суспензия)	CHCl_3 (раствор)	
Время перемешивания и нахождения в реакц. среде	1.5ч, 60ч	1.5ч, 60ч.	
Температура процесса, °С	50-54	50-54	
Выход, %	40-45	14б – 17	14в – 25.
Условия выделения	Осадок	Осадок	Выделен из C_6H_6 при t ниже 0°С
т. пл. / т. разл., °С	195/236	195/236	195/236
Цвет	темно-розовый	темно-розовый	темно-розовый
Свойства продукта 14	Продукт		
χ , $\text{S} \cdot 10^{-6}$ /см; ЭПР	20-22 (для MeOH : 5-8); диамагнитный		
ЭСП (MeOH безвод., λ_{max} , нм)*	$(\pi \rightarrow \pi^*)$, ПЗ, (d-d): 230–220, 245, 265, 290, 310, 410, 440, 460		

Из данных таблицы 20 следует, что значительное влияние на образование, выход и состав стабильных продуктов оказывает природа растворителя [289-291].

Условия синтеза и выход продукта 14 в Me_2CO (реакция 1) и в смешанной $\text{Me}_2\text{CO}+\text{CHCl}_3$ среде (реакция 2) примерно одинаковы. Однако условия выделения продукта 14 в твердую фазу различаются (таблица 20).

В случае реакции №2 в смешанной среде ($\text{Me}_2\text{CO}+\text{CHCl}_3$) после синтеза наблюдается расслоение реакционной массы на темно-розовый осадок и непрозрачный коричнево-бордовый раствор. При этом из реакционной среды первоначально выделяется до 17% продукта 14. Из непрозрачного коричнево-бордового раствора после ряда операций (таблица. 20) выделяются дополнительные (25%) количество продукта 14 путем обработки остатков реакционной смеси бензолом при температуре ниже 0°С. Ход процесса можно объяснить следующим образом.

Во-первых, достаточно высокая сольватирующая способность и значительная полярность Me_2CO способствуют разделению $(\text{H}_3\text{O})^+ \cdot [\text{Rh}_n\text{Cl}_{3n+3} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ на ионы с образованием

анионных хлорокомплексов Rh^{III} в растворе. При этом **K[4]P30** – амфифильное соединение (рисунки 42, 43) с четко разграниченной гидрофильной частью (функционализированные фрагменты верхнего обода) и гидрофобной частью (углеводородные радикалы нижнего обода), для которого растворимость в Me_2CO незначительная, а в CHCl_3 – высокая. В случае использования смеси ($\text{Me}_2\text{CO} + \text{CHCl}_3$), одновременно протекают физический и химический процессы. Конденсация Me_2CO и CHCl_3 в присутствии OH^- -ионов и при нагревании приводит к образованию – $\text{C}_4\text{H}_7\text{OCl}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (хлорбутанолгидрата хлорэтона) [292] по реакции 16:



Вероятно, гидроксигруппы, входящие в состав **K[4]P30**, могут поддерживать данный процесс. С другой стороны известно [293], что смесь ($\text{Me}_2\text{CO} + \text{CHCl}_3$) обычно дает азеотроп при содержании CHCl_3 в смеси ~ 30%. По-видимому, в фильтрате содержалась смесь разных продуктов, образуемых при синтезе, из которых мы выделили дополнительно часть образовавшегося продукта **14**.

В случае реакции №1 в среде Me_2CO выход продукта **14** сразу достигает 40-45%. При использовании Me_2CO лиганд **K[4]P30** участвует в реакции в виде суспензии (твердой фазы) и выступает, как мы полагаем, в роли сорбента и химического поглотителя, выделяя полностью из ацетонового раствора хлорокомплексы Rh^{III} с образованием связей по анизольным и гидроксильным атомам кислорода верхнего обода молекулы **K[4]P30**. Учитывая высокую жесткость эфирных и анизольных атомов кислорода, можно предполагать, что характер взаимодействия близки к ион-дипольному или электростатическому.

Таким образом, особенности строения **K[4]P30** и его невысокая растворимость в Me_2CO способствуют селективному и целенаправленному образованию и выделению продукта **14**. Напротив, растворение **K[4]P30** в CHCl_3 и последующее смешение с Me_2CO способствует прохождению побочных реакций.

Для подтверждения факта комплексобразования проведено сравнительное исследование соединений **14**, **K[4]P30** и **1** методом рентгеновской дифракции (рисунки 44a-44d). На дифрактограмме соединения **1** в инертной атмосфере (рисунок 44b) наблюдается отчетливые пики, соответствующие этим кристаллическим фазам, с наиболее интенсивными интерференционными пиками в области углов рассеяния 2θ 14° , 17° и 25.5° . На дифрактограмме соединения **3**, снятого в атмосфере воздуха (рисунок 44c), данные рефлексы (уширенные) также присутствуют.

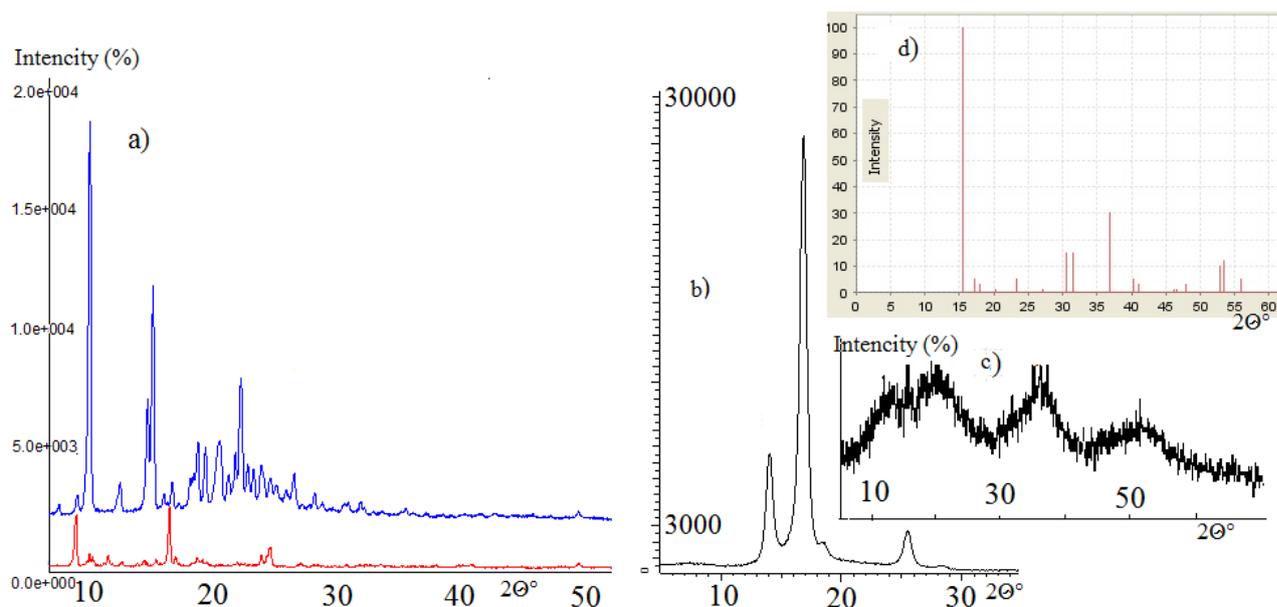


Рисунок 44а – Экспериментальные дифрактограммы для исследуемых образцов: красная – соединение **14**; синяя – соединение **K[4]P30**. Рисунки 44б, 44с, 44д. – Экспериментальные дифрактограммы для соединения **1**: б) с использованием инертной атмосферы в пленке, с) в атмосфере воздуха; д) данные для RhCl_3 (International Centre for Diffraction/ All rights reserved (наиболее интенсивные пики – 15.5° , 30° , 36°). Съемка при неподвижных образцах, кривые сдвинуты друг относительно друга по оси интенсивностей для наглядности. (Oy – интенсивность в относительных единицах, ось Ox – угол рассеяния, 2θ , град)

Для образца **K[4]P30** (рисунок 44а, синяя кривая) наиболее интенсивные интерференционные пики наблюдается в области углов рассеяния 2θ 10° и 15° . В угловом диапазоне 2θ $18\text{--}30^\circ$ интерференционная картина также достаточно активная, и наблюдается большое число пиков, но менее интенсивных. На дифрактограммах всех исследованных образцов наблюдаются хорошо выраженные, хотя и уширенные рефлексы, указывающие на небольшие размеры частиц, характерные для упорядоченных кристаллических структур, в которых реализуется дальний порядок.

Дифрактограмма продукта **14** (рис. 45а, красная кривая) существенно отличается как по числу, так и по положению интерференционных пиков от таковых для чистых компонентов (**3** и **K[4]P30**). Наиболее интенсивные интерференционные пики находятся в области углов рассеяния 2θ 5° и 18° , однако, во всем угловом диапазоне 2θ $4^\circ\text{--}30^\circ$ наблюдаются малоинтенсивные, но отчетливые пики. Таким образом, анализ совокупности данных показывает, что механохимическое активирование смеси соединений **K[4]P30** и **1** в растворе приводит не только к гомогенному распределению обеих компонент в массе (о чем свидетельствует отсутствие интерференционных пиков, характерных для чистых компонент), но и к образованию нового устойчивого поликристаллического соединения **14**.

Из данных таблицы 20 и рисунка 44 можно заключить, что продукт **14** является диамагнитным соединением, содержащим ионы Rh^{III} , которые располагаются внешнесферно по

отношению к каликсрезорциновой структуре. На данный факт, например, указывают более низкие т. пл./ т. разл. **14** (195°C/236°C) по сравнению с т. пл. **K[4]P30** (256°C). Отметим также, что предполагаемое отнесение переходов* в ЭСП дано на основе [124, 125, 130, 131, 129а, 233а, 241, 294].

Строение соединения 14 по данным спектроскопии ЯМР¹H. Анализ спектра ЯМР¹H показал, что соединение **14**, как и лиганд **K[4]P30**, имеет все группы каликсрезорциновой структуры и функциональных группировок –OCH₂CH₂OH (таблица 21, рисунки А.12–А.13 Приложения А) [19, 239, 240, 243, 295].

Таблица 21 – Значения химических сдвигов (δ, м.д.) групп для соединения **14** в спектре ЯМР¹H

δ, м.д., внешний стандарт – ТМС, р-тели ДМСО-d ₆ , MeOH-d ₄
Группы каликсрезорциновой структуры
0.8894 м (12H, –CH ₃); 1.3358 м (24H, –CH ₂ –); 1.8171, 1.8318 д {8H, –CH–CH ₂ (CH ₂) ₃ –}; 4.6185, 4.6369, 4.6552 уш. т (4H, –CH–); 6.7169–6.1998 (4H _A , 4H _B , C ₆ H ₂)
Группы функциональных группировок –OCH ₂ CH ₂ OH
3.9439, 3.7403 уш. 2д (16H, –OCH ₂ –; 16H, –CH ₂ O–; 8H, OH)

Анализ (таблицы 21–22; рисунки А.12–А.13 Приложения А) относительных интенсивностей сигналов. групп функциональных группировок –O(CH₂)₂OH показал, что соотношение интегральных интенсивностей групп –OCH₂– к группам –CH₂O– и –OH равно 2: 3.

Таблица 22 – Относительные интенсивности *i*_{отн} полос спектра ЯМР¹H групп в функциональной группировке –OCH₂CH₂OH соединения **14**

Группировка (–OCH ₂ –);	<i>i</i> _{отн} = 2.0869
Группировки (–CH ₂ O–); –OH	<i>i</i> _{отн} = 5.9801

Данные таблиц 21–22 позволяют сделать вывод, что в составе соединения **14** также как и в **K[4]P30** присутствуют восемь группировок –OCH₂CH₂OH.

Строение соединения 14 по данным колебательной спектроскопии. В **K[4]P30** структурной единицей является фрагмент тетрамера (рисунок 45). Верхний обод фрагмента

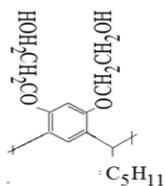


Рисунок 45 – Структурная единица тетрамера **K[4]P30**

можно рассматривать как аналог ациклического полидентатного поданда: {HO–(CH₂)₂–O–Ar–O–(CH₂)₂–OH}. Подобного типа соединения способны образовывать хелатные узлы O–M–O с участием концевых групп –OH или концевых алкоксифрагментов (RO[–]); в образовании связей могут принимать участие и НЭП эфирного кислорода [268, 270, 271].

Ранее мы отметили, что Rh^{III} занимает промежуточное положение между жесткими и мягкими кислотами [106], поэтому может образовывать достаточно прочные комплексы с участием OH-ионов и/или фрагментов типа (–ORO–), (–ROH) [121].

Соединения **K[4]P30** и **14** являются многоатомными системами, поэтому отметим только колебания групп, претерпевающих изменения в результате реакции (таблица 23; рис. А.14–А.19 Приложения А). Для определения способа взаимодействия родийсодержащих фрагментов с донорными центрами соединения **K[4]P30** воспользуемся данными ИКС и СКР для каликс[4]резорцинов [296], полиэтиленгликолей, краун-эфиров, подандов [13, 246, 251, 253, 268, 270, 271] и соединений со связями (–O–M–O–), Rh–O и Rh–Cl [259, 263, 297-303].

Таблица 23 – Основные колебательные частоты (см^{-1} , осуш. ваз масло) в ИКС и СКР соединений **K[4]P30, 14**

Отнесение	Соединение K[4]P30		Соединение 14	
	ИКС	СКР	ИКС	СКР
$\nu(\text{O-H})$.	3335, 3552.		3471.	
$\nu(\text{CH})_{\text{AR}}$.		3085.		3085.
$\nu(\text{CH}_3, \text{CH}_2), \nu(\text{CH})_{\text{CH}}$.	2923, 2854, 2727.	2920, 2869, 2727.	2920, 2856.	2874, 2701.
$\nu(\text{Ar})$.	1609, 1584, 1503.	1611, 1587.	1609, 1586	1614.
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)+\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$.	1456.	1454.	1456.	1458.
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)+\omega(\text{CH}_2), \delta(\text{CH})_{\text{CH}}$.	1377, 1410.		1400, 1300	1299.
$\tau(\text{CH}_2)+\delta(\text{CH})_{\text{CH}}+\nu(\text{C}_{\text{AR}}-\text{O})+$ $+\nu(\text{Ar}-\text{OC})$.	1299, 1240, 1260.	1301, 1231.	1286.	
$\nu(\text{C}_{\text{AR}}-\text{O})$.	1192.	1201.	1196.	
$\nu(\text{Ar}), \nu(\text{CH})_{\text{CH}}, \nu(\text{C}_{\text{AR}}-\text{O}), \nu(\text{C}-\text{C}),$ $\delta(\text{CH})_{\text{AR}}$.	1158.	1158.	1160.	
$\nu_{\text{as}}(\text{CCO})_{\text{oxsi}}$.	1128.		1123.	
$\nu(\text{CCC})_{\text{AR}}, \nu(\text{C}-\text{C}), \nu(\text{C}_{\text{AR}}-\text{O}),$ $\nu(\text{CH})_{\text{CH}}, \delta(\text{CH})_{\text{AR}}^{\text{HPI}}$.	1073.	1078.	1068.	1066.
$\nu(\text{CCO})_{\text{AR}};$ $\delta(\text{CH})_{\text{AR}}$.	983; 914.	976; 907.	1000; 925, 895.	
$\nu(\text{Ar}), \nu(\text{COC}), \nu(\text{C}-\text{C}), \delta(\text{CH})_{\text{AR}}^{\text{HPI}}$	818.	865.	818.	
$\rho(\text{CH}_2)+\delta(\text{CH})_{\text{AR}}^{\text{HPI}}$.	723.	781, 743, 654, 613.	731.	747, 617.
$\Delta(\text{CCC})_{\text{AR}}, \delta(\text{CCO})_{\text{AR}} + \text{rot}(\text{Ar})$	590, 562(563), 521.	587.	590.	
$\nu(\text{COC}), \nu(\text{CCC}),$ macrocyclic vibrations	475(477), 412, 306, 256, 239, 216.	477, 398, 270	270, 239	292, 175.
$\nu(\text{Rh}-\text{O})_{\text{O-AR}}; \nu(\text{Rh}-\text{O})_{\text{OH}}$			555, 428.	
$\nu(\text{Rh}-\text{Cl}_{\text{term}})$.			332.	345.

В области $1200-800 \text{ см}^{-1}$ продукта **14** по сравнению с соединением **K[4]P30** наблюдаются следующие изменения. Синглетная полоса $\nu(\text{C}_{\text{AR}}-\text{O}) \sim 1192 \text{ см}^{-1}$, наблюдаемая в ИКС лиганда **K[4]P30**, смещается на 4 см^{-1} и наблюдается при $\sim 1196 \text{ см}^{-1}$. В СКР лиганда **K[4]P30** $\nu(\text{C}_{\text{AR}}-\text{O})$ соответствует интенсивная линия 1201 см^{-1} , которая в СКР соединения **14** исчезает, что указывает на изменения в конформации.

Интенсивная низкочастотная компонента дублетной полосы, включающая колебания каликсрезорциновой структуры $\{\nu(\text{CCC})_{\text{AR}}, \nu(\text{C}-\text{C}), \nu(\text{C}_{\text{AR}}-\text{O}), \nu(\text{CH})_{\text{CH}}, \delta(\text{CH})_{\text{AR}}^{\text{HPI}}\}$ и наблюдаемая в ИКС соединения **K[4]P30** при 1073 см^{-1} (в СКР при 1078 см^{-1}), в ИКС соединения **14**

смещается на 5 см^{-1} и наблюдается в виде широкой интенсивной асимметричной полосы при 1068 см^{-1} (в СКР $\sim 1066 \text{ см}^{-1}$).

В области $1000\text{-}900 \text{ см}^{-1}$ в соединении **K[4]P30** наблюдаются: слабая полоса $\nu(\text{CCO})_{\text{AR}} \sim 983 \text{ см}^{-1}$ и широкая интенсивная полоса $\delta(\text{CH})_{\text{AR}}$ с основным поглощением $\sim 914 \text{ см}^{-1}$. В соединении **14** частота $\nu(\text{CCO})_{\text{AR}}$ смещается в высокочастотную область на 12 см^{-1} и наблюдается $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$, что связано с образованием связей по функциональным группам, введенным в арильные фрагменты верхнего обода, а именно по $[-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}]$. Кроме того, претерпевают изменения частоты $\delta(\text{CH})_{\text{AR}}$ в арильных группах, проявляясь в виде интенсивного дублета $\sim 925, 895 \text{ см}^{-1}$. В СКР соединения **K[4]P30** данные колебания проявляются в виде интенсивных линий при $976, 907, 865 \text{ см}^{-1}$, однако в СКР соединения **14** эти линии исчезают.

В интервале $800\text{-}700 \text{ см}^{-1}$ в ИКС соединения **K[4]P30** наблюдаются комплексные колебания $\{\rho(\text{CH}_2) + \delta(\text{CH})_{\text{AR}}^{\text{HPP}}\} \sim 723 \text{ см}^{-1}$ в виде широкой асимметричной полосы, которые в соединении **14** смещаются в высокочастотную область на 8 см^{-1} и наблюдаются $\sim 731 \text{ см}^{-1}$, свидетельствуя об изменениях в углах и длинах связей в верхнем ободе каликстрезорциновой структуры в фрагментах $\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{Ar}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$ и углеводородном радикале C_5H_{11} нижнего обода. Следует отметить, что в СКР соединений **K[4]P30** и **14** вышеозначенные колебания проявляются соответственно в виде интенсивных линий $781, 743, 654, 613 \text{ см}^{-1}$ и $747, 617 \text{ см}^{-1}$.

*Поскольку изменения в ИКС связаны с изменением дипольного момента молекулы, а в СКР – с изменением поляризуемости, то, очевидно, в результате взаимодействия изменяется оба этих параметра молекулы **K[4]P30**.*

В интервале $1000\text{-}1150 \text{ см}^{-1}$ совместно с колебаниями каликстрезорциновой структуры следует выделить частоты $\nu_{\text{as}}(\text{CCO})_{\text{oxsi}}$ гидроксиэтильных $\{\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}\}$ -фрагментов, являющихся конформационно чувствительными. В **K[4]P30** $\nu_{\text{as}}(\text{CCO})_{\text{oxsi}}$ наблюдаются $\sim 1128 \text{ см}^{-1}$ в форме высокочастотной компоненты интенсивного дублета. Согласно спектрально-конформационным корреляциям частота $\nu_{\text{AS}}(\text{CCO})_{\text{oxsi}}$ в диапазоне $1120\text{-}1130 \text{ см}^{-1}$ принадлежат к колебаниям TGG-конформации этиленгликолевого звена [286]. В ИКС соединения **14** эти колебания смещаются (на 5 см^{-1}) в низкочастотную область $\sim 1123 \text{ см}^{-1}$. Незначительное смещение указывает очевидно на значительную долю ион-дипольного взаимодействия в суммарных связях атомов кислорода окси и гидроксиэтильных фрагментов с сохранением TGG-конформации оксиэтиленовых фрагментов.

В области $1180\text{-}1140 \text{ см}^{-1}$ и $870\text{-}820 \text{ см}^{-1}$ присутствуют конформационно зависимые колебания каликстрезорциновой структуры в виде полос определенной формы: в соединениях **K[4]P30** и **14** $\{\nu(\text{Ar}), \nu(\text{CH})_{\text{CH}}, \nu(\text{C}_{\text{AR}}-\text{O}), \nu(\text{C}-\text{C}), \delta(\text{CH})_{\text{AR}}\}$ и $\{\nu(\text{Ar}), \nu(\text{COC}), \nu(\text{C}-\text{C}), \delta(\text{CH})_{\text{AR}}\}$ наблюдаются в форме триплета с основным поглощением соответственно ~ 1158 и 1160 см^{-1} , а

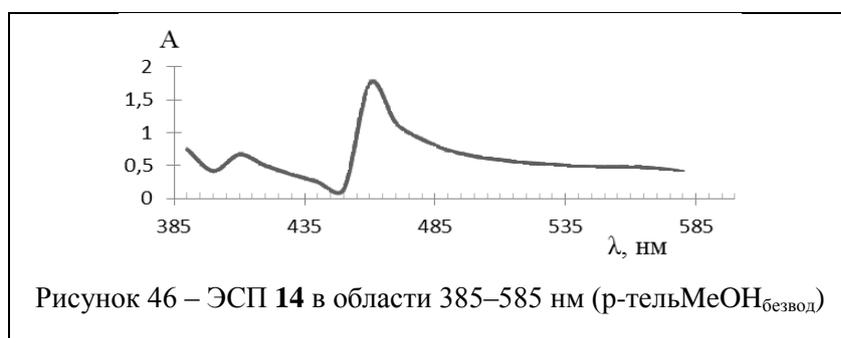
также широкой ассиметричной полосой комплексных перекрывающихся колебаний соответственно $\sim 818 \text{ см}^{-1}$. Это указывает на присутствие в обоих соединениях конформера «конус» с гссс-конфигурацией заместителей у мостикового атома углерода по отношению к плоскости молекулы. В СКР эти колебания соответственно проявляются как полосы слабой интенсивности с максимумом $\sim 1158 \text{ см}^{-1}$ и ассиметричной линией с основным поглощением при 865 см^{-1} . Причем, конформационно чувствительные полосы оксиэтильных фрагментов и каликсрезорциновой структуры накладываются, поэтому в ИКС проявляется несимметричный триплет.

О присутствии ВМВС и ММВС в структуре соединения **K[4]P30** свидетельствует широкая и интенсивная полоса $\nu(\text{OH}) \sim 3335 \text{ см}^{-1}$, имеющая слабое расщепление $\sim 3552 \text{ см}^{-1}$ [22, 304]. В ИКС соединения **14** частота $\nu(\text{OH})$ смещается в высокочастотную область на $\sim 136 \text{ см}^{-1}$ и широкой полосой с интенсивной колебательной высокочастотной структурой в интервале $\sim 3650\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ с максимумом при $\sim 3471 \text{ см}^{-1}$.

В области ниже 600 см^{-1} в ИКС можно отметить новые широкие полосы $\sim 555, 428 \text{ см}^{-1}$, относящиеся к $\nu(\text{Rh-O})_{\text{O-Ar}}$, $\nu(\text{Rh-O})_{\text{OH}}$ [252, 291]. Наблюдается появление одной интенсивной полосы $\nu(\text{Rh-Cl}_{\text{term}}) \sim 332 \text{ см}^{-1}$, что указывает на транс-положение атомов хлора по отношению к атомам кислорода. В СКР ей соответствует высокополяризованная линия $\sim 345 \text{ см}^{-1}$. Высокая интенсивность **п.п.** связей $\text{Rh-Cl}_{\text{term}}$ по сравнению с полосами внутрiligандных колебаний предполагает внешнесферное связывание хлорокомплексов Rh^{III} по отношению к каликсрезорциновой матрице.

Таким образом, по данным колебательной спектроскопии координационные узлы представляют октаэдрические моноядерные хлорокомплексы Rh^{III} с внешнесферной координацией по отношению к каликсрезорциновой матрице.

Строение соединения 14 по данным электронной спектроскопии. Из сравнения



данных по ЭСП соединений **K[4]P30**, **1** и **14** (см. эксп. часть) следует, что **п.п.** (d-d) переходов в ЭСП соединения **14**, расщепленная на триплет (410, 440, 460 нм), характерна

для низкоспиновой шестикоординационной конфигурации Rh^{III} согласно [129а, 233а] (рисунок 46). Поскольку каликс[4]резорцины имеют протяженную систему π -связей, то они могут осуществлять внутри- и межмолекулярное электронное перераспределение. Вышеприведенные результаты колебательной спектроскопии в длинноволновой области также указывают на сохранение степени окисления Rh^{III} , поскольку положение **п.п.** $\nu(\text{Rh-Cl}_{\text{term}})$ зависит от транс-

лиганда, окислительного состояния и координационного числа центрального атома металла в комплексе [263]. Частоты связи (Rh–Cl) в ИКС **14** находятся в области, характерной для соединений Rh^{III}. Очевидно, стабильности электронного состояния родия способствует стерический фактор, создаваемый пространственно объемной и жесткой каликсрезорциновой матрицей по сравнению с конформационно-подвижными молекулами **CR**.

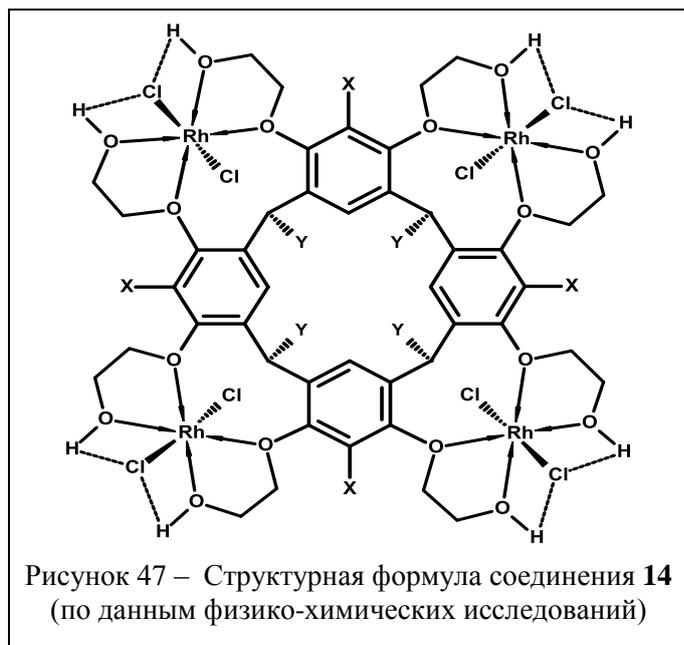
Структурно-химический аспект образования 14. К сожалению монокристаллов, пригодных для РСА, получить не удалось и выбор между альтернативными структурами осуществляли, опираясь на данные спектров ЯМР¹H, колебательной спектроскопии и результаты квантово-химических расчетов [291]. Характер координации атомов кислорода, связанных с арильной и метиленовой группами для фрагмента {HO–(CH₂)₂–O–Ar–O–(CH₂)₂–OH} объясняется с позиции sp³-гибридизации валентных орбиталей атома кислорода по аналогии с бензосодержащими **CR** и подандами. Для бензосодержащих **CR** и подандов общим со структурной единицей тетрамера **K[4]P30** является строение (рисунок 45). Краун-эфиры и поданды построены из 1,4-диоксифрагментов [–O–(CH₂)₂–O–], конформация которых определяется величинами трех торсионных углов. В той или иной форме этот структурный фрагмент входит в состав **K[4]P30**. Тогда в каждом из фрагментов {HO–(CH₂)₂–O–Ar–O–(CH₂)₂–OH} макроцикла **K[4]P30** торсионный угол, который образуется ароматической связью C=C, находящийся рядом с кислородом и связью C–O, соединяющейся с ароматическим кольцом, должен быть близок к 0° (C-цис) или к 180° (Т-транс) вследствие сопряжения неподеленных электронных пар кислорода с ароматическим циклом [305] (рисунки 42, 43, 45). *Вследствие этого ионы родия могут взаимодействовать с окси- и гидроксильными атомами кислорода только соседних резорциновых фрагментов тетрамерной структуры макроцикла **K[3]P30**.*

Для уточнения структуры координационного полиэдра проведены квантовохимические расчеты модельных молекул **K[4]P30**, **14** и исследованы изменения значений двугранных углов ОССО (φ) при связях С–С и С–О кластеров Cl–Rh–Cl для фрагментов [–Ar–O–(CH₂)₂–OH] (таблица 24).

Таблица 24 – Рассчитанные значения двугранных ∠ ОССО (φ) в молекулах **K[4]P30** и **14**

K[4]P30 (φ, град)	172.9	171.7	178.6	173.8	176.5	172.5	172.9	176.5	Сред. 174.425
14 (φ, град)	176.2	176.7	177.4	176.9	170.1	169.0	173.6	174.6	Сред.174.3125

Результаты квантово-химических расчетов показывают, что значения двугранных ∠ОССО при связях С–С, С–О во всех фрагментах [–Ar–O–(CH₂)₂–OH] при комплексообразовании изменяются незначительно и близки к 180°, что *подтверждает вывод о координации к иону родия окси- и гидроксильных атомов кислорода соседних резорциновых фрагментов тетрамера с сохранением конформации «конус»* (рисунок 47).



Таким образом, конформационно-подвижные $[-O-(CH_2)_2-OH]$ фрагменты верхнего обода молекулы **K[4]P30** закреплены внешне-сферно моноядерными хлорокомплексами Rh^{III} , образуя супрамолекулярную структуру в виде металлокавитанда (рисунок 47) [52, 306, 40, 307, 57]. Комплекс образуется за счет взаимодействия Rh^{III} с окси- и гидроксильными атомами кислорода; структура закреплена также с помощью системы водородных связей.

3.4. Анализ результатов исследований

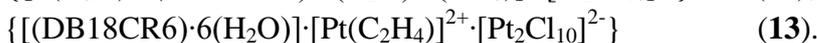
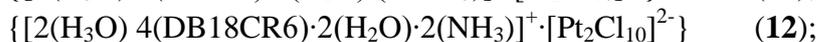
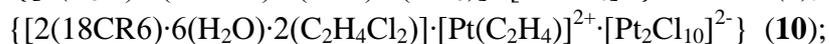
Проведенные модельные взаимодействия соединений **1**, **2**, **3** с **18CR6**, **DB18CR6** и окта-2-гидроксиэтилированным производным каликс[4]резорцина **K[4]P30** в неводных средах позволили оценить роль растворителя, лиганда, природу иона металла и выделить новые координационные соединения родия и платины, установив ряд фактов и закономерностей.

Продукты взаимодействия соединения **1** с **18CR6** и **DB18CR6** в MeCN и Me₂CO, n-C₄H₉OH и EtOH очевидно существуют только в растворе. Увеличение температуры реакции приводит к выделению многокомпонентных трудноразделимых продуктов. Аналогичный процесс при повышении температуры наблюдается при использовании неводного RhCl₃. Полагаем, что данный факт в первую очередь можно объяснить каталитическими способностями используемых соединения Rh^{III} . Использование макрогетероцикла на каликсрезорциновой основе – окта-2-гидроксиэтилированного производного каликс[4]резорцина **K[4]P30**, позволяет выделить устойчивые оксоэтилированные комплексные соединения родия в твердом виде и разрешить вопрос с разрывом этих групп. Соединение **14** можно охарактеризовать как тетраядерный симметричный диамагнитный металлокавитанд (родиокавитанд), внешнесферными по отношению к каликсрезорциновой матрице хелатными дихлороди-гидроксодиоксоэтильными комплексами Rh^{III} (рис. 47). При этом выделение конечного продукта и его выход определяются свойствами используемых растворителей **K[4]P30**.

В реакциях соединения **2** с **18CR6** и **DB18CR6** в апротонных обезвоженных растворителях (MeCN, C₂H₄Cl₂, CHCl₃) выделение продуктов и их состав определяется свойствами органической среды, такими как диэлектрическая проницаемость, полярность и

устойчивость к кислотам. При этом сольватирующая способность растворителя не является определяющей при взаимодействиях соединений **18CR6** и **2**, что связано с высокой конформационной подвижностью **18CR6**. Однако при взаимодействиях соединений **DB18CR6** и **2** высокая сольватирующая способность растворителей напротив способствует высокому выходу конечного продукта вследствие жестко закрепленной пространственной структуры **DB18CR6**. При этом низкая сольватирующая способность CHCl_3 и конформационная жесткость **DB18CR6** не позволяет застабилизировать молекулы последнего при воздействиях кислотного соединения **2**, что ведет к полному разрушению молекул **DB18CR6**.

Кислотное соединение **2** способствует расщеплению части молекул краун-эфира в реакциях с соединениями **18CR6** или **DB18CR6**. И, следовательно, к появлению в системе хлористого водорода и дополнительных количеств воды, запуская реакции, оканчивающиеся стадией, которую можно назвать условно «экстракцией термодинамически стабильных продуктов». Оставшиеся молекулы **CR**, содержащие предорганизованные атомы кислорода, при наличии частиц кислотного типа (H_3O^+ , NH_4^+) или молекул NH_3 , H_2O , будут связываться с ними, образуя ониевые или нейтральные комплексы. При этом хлорокомплексы платины входят в анионную часть образуемых продуктов. В составе ассоциатов фиксируются также молекулы растворителей либо продукты их распада.

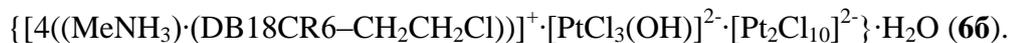


Исследованные процессы практически не отличаются от реакций, в которых участвует полностью обезвоженное соединение **3**. Соединение **3** также способствует расщеплению части молекул краун-эфира при взаимодействии с **18CR6** или **DB18CR6**. Однако при взаимодействии **3** с конформационно-гибким **18CR6** в апротонных обезвоженных растворителях MeNO_2 , MeCN наблюдается параллельное образование двух типов соединений:



Первый тип соединений содержит молекулы три- и пятиэтиленгликолей (или подандов) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$ и $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6$ в качестве лигандов, которые образуют связи ($\text{Pt}-\text{O}$) за счет концевых атомов кислорода с формированием катионного платиносодержащего металлоцикла. Вследствие стерических затруднений неконцевые атомы кислорода лигандов не взаимодействуют с ионом Pt^{IV} . Второй тип соединений содержит катионные ониевые (хлорониевые и гидроксониевые) комплексы **18CR6**. В составе обоих типов соединений

фиксируется вхождение молекул растворителей либо продуктов их распада. Анионную часть обоих типов комплексных соединений образуют хлорокомплексы платины. В $C_2H_4Cl_2$ образуются высокодисперсные многокомпонентные трудноразделимые продукты. При взаимодействии **3** с конформационно жестким **DB18CR6** только в среде $MeNO_2$ выделен продукт



В случае использования соединений **2** и **3** в реакциях с **K[4]P30** согласно данным тонкослойной хроматографии (ТСХ) в растворе находится несколько продуктов. Выделение в твердую фазу происходит в виде мелкодисперсных порошков многокомпонентного состава, разделить которые не представлялось возможным вследствие их низкой растворимости в большинстве растворителей. Очевидно, под действием сильных кислот (соединения **2** и **3**) происходит разрушение функциональных групп, представляющих гидроксиэтильные фрагменты, связанные арильной структурой. На возможности расщепления калексрезорциновой матрицы сильными минеральными кислотами указывается в некоторых работах [308].

Результаты исследований, представленные в главе 3, являются новым фактическим материалом, который может быть полезен при обсуждении таких вопросов как *извлечение платины и родия* из технологических растворов сложного состава *с помощью вышеперечисленных макрогетероциклов в малотонажных производствах*. Кроме того, результаты работы по изучению взаимодействия хлоридов и аквахлоридов платины и родия с макрогетероциклами важны для развития общих модельных представлений о взаимодействиях в сложных системах, которые могут быть использованы в разных разделах химии.

ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ И ЛИГАНДОВ НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ В РЕАКЦИЯХ СОЕДИНЕНИЙ РОДИЯ(III) И ДИРОДИЯ(III) С РО- И N(III)-ПРОИЗВОДНЫМИ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНОВ

В полифункциональных соединениях, имеющих разные по составу и электронным характеристикам *O*-содержащие донорные центры, последние будут составлять конкуренцию друг другу при взаимодействиях с ионами родия. В легко поляризуемой и обладающей высокой координирующей способностью фосфорильной группе ($\equiv\text{P}=\text{O}$), атом фосфора четырехкоординирован и легко вступает в реакции нуклеофильного присоединения или замещения [309]. Кроме того связи (P–C) затрудняют окислительную деструкцию лигандов, что позволяет выделить продукты реакции в твердом виде.

Для соединений родия отмечено также сродство к веществам, содержащим в своем составе донорные атомы азота. Амины относятся к числу наиболее распространенных лигандов. В аминогруппе наличие неподпленной электронной пары НЭП на атоме азота обуславливает ее донорные свойства и способность к комплексообразованию. Причем, арильные группы в **K[4]P** вследствие сопряжения с аминогруппой будут значительно уменьшать основность последней и усиливать ее мягкую функцию.

Известно [166], что донорные свойства аминов по отношению к протону и ионам металлов симбатны. Фосфорильная связь также является хорошим акцептором протонов [310]. Поэтому значительное влияние на направление реакции и состав продуктов в реакциях с **K[4]P**, содержащими фосфорильные группы или аминогруппы, будут оказывать свойства используемого растворителя.

Основным объектом исследования при комплексообразовании служило соединение **1** ($\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). В качестве дополнительного объекта исследования для сравнения зависимости реакции от связей Rh–Rh, природы аниона и стерического фактора при участии более объемных анионов, чем хлорид-ионы, служил тетрацетатный кластер (Rh^{II})₂ – $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (соединение **4**). В качестве растворителей использовались этанол и ацетон как растворители с разными протолитическими свойствами - протонный этанол и апротонный ацетон.

4.1. Реакции акватрихлорида родия (III) с РО- производным каликс[4]резорцина

Синтез комплексов. Взаимодействием соединения **1** с РО-производным каликс[4]резорцина – тетраарилдиэтоксифосфорилфункционализированным каликс[4]резорцином **K[4]P31** в Me_2CO и EtOH получены соответственно продукты **15** и **16**. На рисунке 60 представлена схема образования продуктов **15-16**, брутто- и структурные формулы этих соединений согласно данным элементного анализа и физико-химических исследований.

По результатам элементного анализа и данным масс-спектрометрии в продуктах **15** и **16** соотношение **Rh: K[4]P31** равно соответственно 4: 2 и 2: 1. Согласно физико-химическим характеристикам комплексы **15-16** имеют соответственно состав $\{K[4]P31' \cdot 4(RhCl_4) \cdot K[4]P31'\}$ (**15**) и $\{K[4]P31 \cdot (Rh_2Cl_6)\}$ (**16**) [289, 311-313]. Соединения **15-16** растворяется частично в $C_2H_4Cl_2$, MeOH, полностью – в ДМСО и ДМФА; не растворяются в неполярных растворителях. Основные физико-химические характеристики продуктов **15-16** представлены далее в таблицах 25-27, на рисунках 48-55, главе 2 (эксп. часть, стр. 76-77), на рисунках А.20-А.22, А.24 Приложения А.

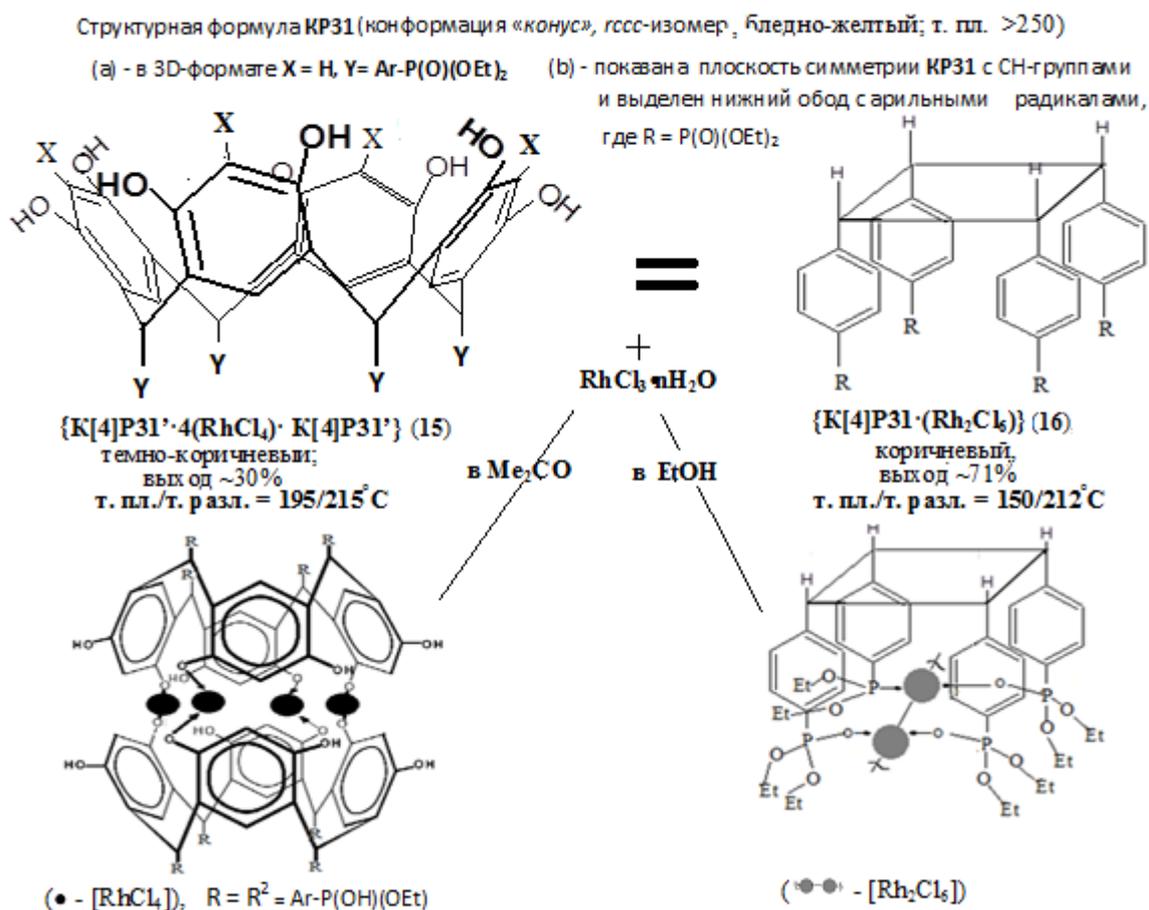


Рисунок 48 – Схема образования продуктов **15-16** в реакциях соединения **1** с **K[4]P31** в Me_2CO и $EtOH$; структурные формулы продуктов **15-16**

Фосфорильная связь является хорошим акцептором протонов. Поэтому в зависимости от растворителя могут образоваться различные ассоциаты [314]. В конечном итоге это и будет влиять на ход реакции с ионами металлов, а также на состав и строение выделенного в ходе реакции соединения. Поэтому для объяснения процессов, происходящих при комплексообразовании, предварительно исследовано поведение лигандов в используемых растворителях [311].

Процессы ассоциации и агрегации К[4]Р31 в этаноле и ацетоне. Концентрационные зависимости электропроводности (χ) К[4]Р31 в EtOH ($\chi_{\text{EtOH}} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$) показывают, что его поведение типично для ионогенных поверхностно-активных веществ (рисунок 49а). Так, с увеличением содержания К[4]Р31 в растворе уже при малых концентрациях ($C_{\text{КР31}} \sim 0.002 - 0.6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) происходит резкое увеличение электропроводности, связанное, по-видимому, с увеличением числа заряженных молекул К[4]Р31 до перегиба при $C_{\text{КР31}} = 0.625 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. В области этой концентрации начинают спонтанно формироваться более сложные частицы и подвижность образовавшихся ионов снижается и, поэтому далее наблюдается резкое падение электропроводности до $C_{\text{КР31}} \sim 5.0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Увеличение концентрации К[4]Р31 до $10 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ не приводит к дальнейшей структурной перестройке системы, что следует из зависимостей $\chi = f(C)$.

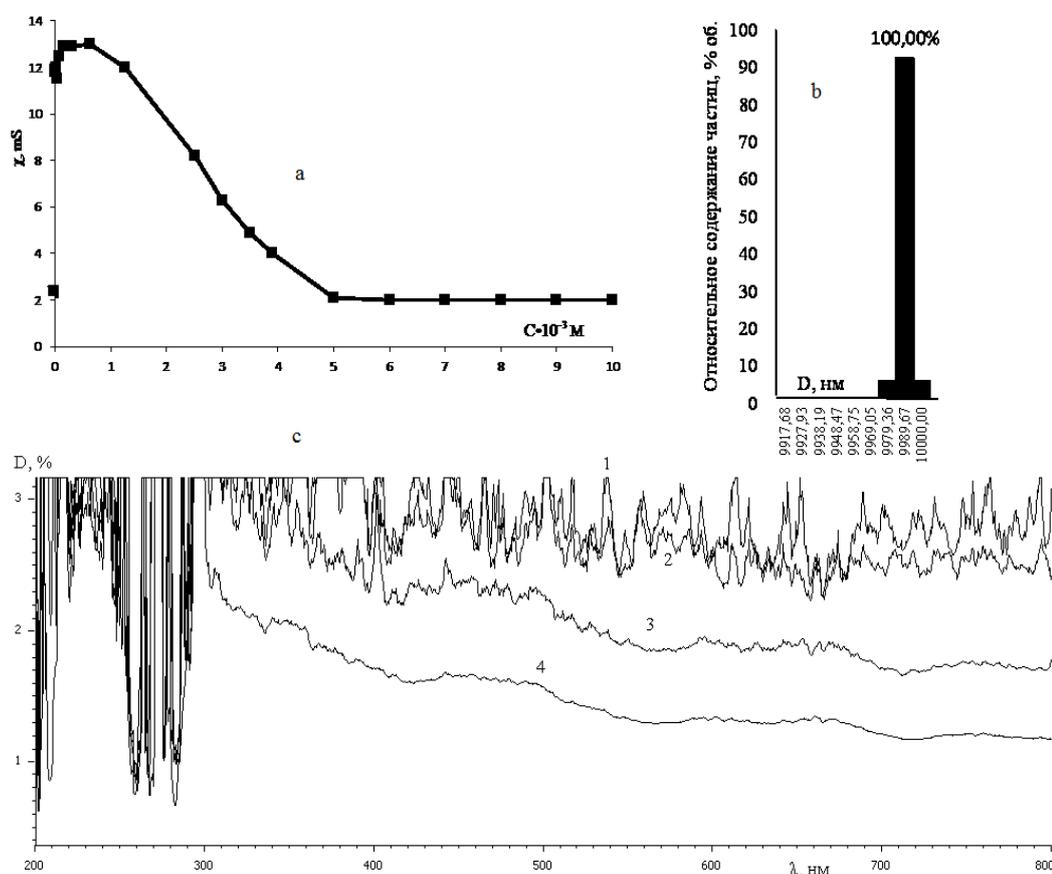


Рисунок 49 – Концентрационная зависимость электропроводности (χ) раствора К[4]Р31 в EtOH (а); гистограммы распределения частиц по размерам в системе К[4]Р31–EtOH (100 об. %) (b); ЭСП системы К[4]Р31 – EtOH: [λ : 200-800 нм; $C \cdot 10^{-3} \text{ M}$: 5 (1); 2.5 (2), 1.25 (3) 0.725 (4)] (c)

Образование ассоциированных форм К[4]Р31 в EtOH подтверждается данными электронной спектроскопии. По мере увеличения концентрации К[4]Р31 в растворе каждая из п.п. в области 300-400 нм расщепляется на 2–3 компоненты (рисунок 49с). Наличие мультиплетов обусловлено экситонными взаимодействиями переходных диполей, расположенных в параллельных плоскостях с образованием различных возбужденных

электронных энергетических уровней, что характерно для кристаллов, содержащих в элементарной ячейке более одной молекулы [315]. Данный факт указывает на протекание процессов ассоциации молекул **K[4]P31** с увеличением их концентрации в EtOH.

По данным метода динамического светорассеяния (ДСР) в области $C_{\text{K[4]P31}} \geq (\sim 0.002 - 0.6) \cdot 10^{-3}$ М в EtOH наблюдается мономодальное распределение числа частиц **K[4]P31** по размерам ($R \sim 10000$ нм), что указывает на образование монодисперсной микрогетерогенной системы (рисунок 49b). Таким образом, в EtOH ассоциация молекул **K[4]P31** протекает только в одной плоскости – между молекулами каликс[4]резорцинов.

Исследования организации **K[4]P31** в Me_2CO показали, что возможно образование как гетеромолекулярных ассоциатов типа $[(\text{Me})_2\text{-C}^{\delta+}=\text{O}^{\delta-} \dots \text{H}^{\delta+}-\text{O}^{\delta-}-\text{Rez}]$ за счет участия Me_2CO во взаимодействиях, так и ассоциатов типа «голова к хвосту» без участия растворителя между молекулами каликс[4]резорцинов (рисунок 50). Образование последних происходит за счет водородного связывания между кислородом высокополяризованных фосфорильных групп нижнего обода и гидроксигруппами верхнего обода каликс[4]резорцина **K[4]P31**.

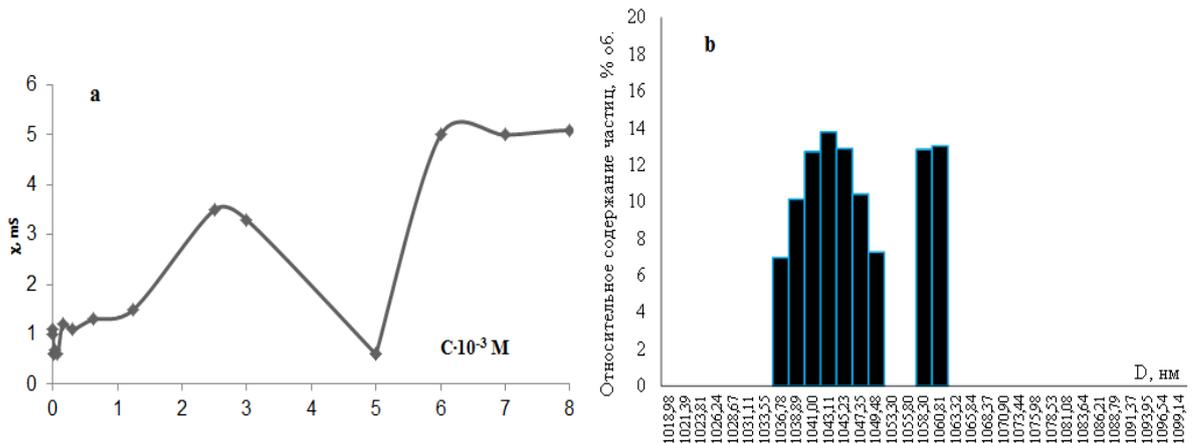


Рисунок 50 – Концентрационная зависимость электропроводности (χ) раствора **K[4]P31** в Me_2CO (a); гистограммы распределения частиц по размерам в системе **K[4]P31–Me₂CO** (100 об. %) (b)

Таким образом, ассоциация молекул **K[4]P31** в Me_2CO протекает в двух плоскостях – между молекулами **K[4]P31** и между молекулами **K[4]P31** и Me_2CO , что приводит к значительному укрупнению частиц (рисунок 50a). Данные ДСР (рисунок 50b) также указывают на структурирование растворов.

Строение соединения 15 по данным ИК спектроскопии. Сравнительный анализ ИКС соединений **15** и **K[4]P31** показывает следующее (таблица 25, рисунки А.20, А.21 Приложения А). Частота валентного колебания группы $\text{P}=\text{O}$, являющаяся основной аналитической частотой при образовании связей через кислород фосфорильной группы, определяется электроотрицательностью заместителей у атома фосфора. В ИКС **K[4]P31** $\nu(\text{P}=\text{O})$ проявляется в виде интенсивной полосы при $\sim 1209 \text{ см}^{-1}$, что подтверждают данные в [260, 268-271, 316-320].

Таблица 25 – Основные колебательные частоты (см^{-1}) в ИКС (осуш. ваз масло) соединений **K[4]P31**, **15-16**

Отнесение	Соединение K[4]P31	Соединение 15	Соединение 16
$\nu(\text{OH}), \nu(\text{CH})_{\text{CH}_3},$ $\nu(\text{CH})_{\text{CH}_2}, \nu(\text{CH})_{\text{CH}}$	3633, 3512, 3329, 3188, 2923, 2854	3422, 2985	3603, 3180
$\nu(\text{Ar})$	1618, 1601, 1503.	1604, 1500	1602, 1500
$\{\delta(\text{CH})_{\text{CH}}, \nu(\text{P-Ar}) + \nu(\text{CH})_{\text{CH}_3}\}$.	1403, 1335, 1290.	1435, 1335, 1292.	1403, 1300.
$\nu(\text{P=O})$	1209	1210	1217
$\{\nu(\text{P-O-Et}) + \delta(\text{Ar(P)}), \nu(\text{Ar}) + \nu(\text{CH})_{\text{CH}},$ $\nu(\text{C}_{\text{AR}}\text{O}), \nu(\text{CC}), \nu(\text{CH})_{\text{AR}}\}$.	1176, 1157, 1132.	1174, 1157, 1130	1163, 1157, 1131
$\{\delta[\text{Ar(P)}] + \delta(\text{Ar}), \nu(\text{CC}), \nu(\text{CH})_{\text{CH}},$ $\nu(\text{C}_{\text{AR}}\text{O}), \nu(\text{CCC})_{\text{AR}}, \nu(\text{CCO})_{\text{AR}}\}$.	1110, 1083, 1040, 1016, 998, 961, 926	1096, 1050, 1019, 975	1080, 1040, 1019, 973
$\{\delta(\text{Ar}), \nu(\text{COC}), \nu(\text{CC}), \nu(\text{CH})_{\text{AR}}\}$	844.	845.	847
$\{\nu(\text{PC}_{\text{AR}}) + \delta(\text{Ar})\}$	804, 777, 693	795, 769, 680	770
$\{\delta(\text{CCC})_{\text{AR}}, \delta(\text{CCO})_{\text{AR}},$ $\delta(\text{PC}_{\text{AR}}) + (\text{ArPO}) + \delta(\text{CPO})\}$.	635, 603, 560, 538, 476		570, 476
$\{\delta(\text{CCC})_{\text{AR}}, \delta(\text{CCO})_{\text{AR}}, \delta(\text{PC}_{\text{AR}}) +$ $(\text{ArPO}) + \delta(\text{CPO})\}, \nu(\text{Rh-O}_{\text{REZ}})$		568(557), 474, 595(599)	
$\nu(\text{Rh-O}_{\text{P=O}})$			420
$\nu(\text{Rh-Cl}_{\text{term}}); \nu(\text{Rh}_{\mu}\text{Cl})$		336	364, 332; 292, 275

В ИКС комплекса **15** частота $\nu(\text{P=O})$ практически не изменяет своего положения и значения (1210 см^{-1}), что указывает на неучастие фосфорильной группы в комплексообразовании. Информативны при анализе спектральных характеристик комплекса и частоты колебаний других групп всего фосфорсодержащего фрагмента. Полоса поглощения $\nu(\text{Ar-P})$ в спектре соединения **K[4]P31** наблюдается в виде двух синглетных полос $1290, 1335 \text{ см}^{-1}$; положение и значение этих частот в комплексе **15** также не изменяется. В интервале $1200-500 \text{ см}^{-1}$ в виде мультиплетных расщепленных полос совместно с рядом колебаний каликсрезорциновых структур в соединении **K[4]P31** наблюдаются частоты $\nu(\text{P-O-Et}) \sim 1176$ (сл.) см^{-1} , $\delta[\text{Ar(P)}] \sim 1132, 1083, 998 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{PC}_{\text{AR}}) \sim 804 \text{ см}^{-1}$, $\{\delta(\text{PC}_{\text{AR}}) + \delta(\text{ArPO}) + \delta(\text{CPO})\} \sim 560, 538, 476 \text{ см}^{-1}$ [268, 270, 271, 316-318, 320].

В спектре соединения **15** полоса $\nu(\text{P-O-Et})$ при $\sim 1174 \text{ см}^{-1}$ своего значения и положения не меняет. Лиганд **K[4]P31** является многоатомной макроциклической системой. Большинство колебаний фосфорсодержащего фрагмента наблюдаются совместно с колебаниями каликсрезорциновой матрицы [296]. Незначительные изменения в положении и форме частот колебаний фосфорсодержащего фрагмента являются непринципиальными для соединения **15** и объясняются изменениями, которые претерпевают длины и углы связей при координации ионов родия с резорцинольными группами. К таковым относятся $\delta[\text{Ar(P)}]$, $\nu(\text{PC}_{\text{AR}}) + \delta(\text{Ar})$, $\{\delta(\text{PC}_{\text{AR}}) + \delta(\text{ArPO}) + \delta(\text{CPO})\}$, наблюдаемые, соответственно, при $\sim 1096 \text{ см}^{-1}$, $795, 769 \text{ см}^{-1}$; $568, 474 \text{ см}^{-1}$.

Принципиальные изменения происходят в области частот $\nu(\text{OH})$ резорциновых фрагментов. В спектре лиганда **K[4]P31** частота $\nu(\text{OH})$ наблюдается в виде широкой мультиплетной полосы $\sim 3633, 3512, 3329, 3188 \text{ см}^{-1}$ со значительным колебательным контуром высокочастотного крыла. Полоса при $\sim 3633 \text{ см}^{-1}$ относится к поглощению свободной гидроксильной группы. Полоса при $\sim 3512 \text{ см}^{-1}$ указывает на наличие ММВС. Низкочастотные компоненты $\sim 3329, 3188 \text{ см}^{-1}$ связаны с колебаниями гидроксогрупп, участвующих в образовании ВМВС [304]. В спектре соединения **15** $\nu(\text{OH})$ наблюдаются в виде широкой и гладкой интенсивной полосы с основным поглощением $\sim 3422 \text{ см}^{-1}$; исчезает высокочастотная колебательная структура, что связано, очевидно, с координацией иона металла по кислороду резорцинольных групп.

Наличие связи ионов родия с каликсрезорциновой матрицей через атомы кислорода подтверждается появлением в диапазоне $600\text{--}450 \text{ см}^{-1}$ п.п. $\nu(\text{Rh}\text{--}\text{O}_{\text{REZ}})$ при $595 (599) \text{ см}^{-1}$. В области $300\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ наблюдается новая интенсивная п.п., принадлежащая $\nu(\text{Rh}\text{--}\text{Cl}_{\text{term}}) \sim 336 \text{ см}^{-1}$. Внешнесферный характер хлорокомплексов Rh^{III} по отношению к каликсрезорциновой матрице подтверждает значительная интенсивность п.п. $\nu(\text{Rh}\text{--}\text{Cl}_{\text{term}})$ по сравнению с п.п., которые принадлежат собственно **K[4]P31** в этой области спектра. Наличие одной п.п. указывает на *транс*-конфигурацию и мономерную форму хлорокомплексов Rh^{III} [259, 275, 297-303].

Строение соединения 16 по данным ИК спектроскопии. По сравнению с ИКС соединения **K[4]P31** частота $\nu(\text{P}=\text{O})$ в ИКС комплекса **16** возрастает на 8 см^{-1} , приобретая значение 1217 см^{-1} . Частота $\nu(\text{Ar}\text{--}\text{P})$ наблюдается в виде одного интенсивного синглета при 1300 см^{-1} ; полоса поглощения $\nu(\text{P}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Et})$ понижается на 13 см^{-1} и проявляется в области 1163 см^{-1} совместно с конформационно-зависимыми колебаниями каликсрезорциновой структуры [260, 268-270, 296, 316, 320] (см. таблица 25, рисунки А.20, А.22 Приложения А). Комплексообразование ионов родия протекает со всеми четырьмя фосфорильными группами лиганда, иначе бы полоса $\nu(\text{P}=\text{O})$ расщеплялась.

Частота $\nu(\text{OH})$ в области $3600\text{--}3200 \text{ см}^{-1}$ претерпевает незначительные изменения, очевидно, лишь связанные с перестройкой системы ММВС и ВМВС и наблюдается при $\sim 3180 \text{ см}^{-1}$. Поглощение при 3603 см^{-1} указывает на присутствие свободных гидроксигрупп [296, 304].

Комплексообразование искажает геометрическую конфигурацию группировок, участвующих в нем. Ион Rh^{III} может образовывать связи по кислороду фосфорильной группы, что приводит к значительным изменениям полосы смешанного колебания $\{\delta(\text{PC}_{\text{Ph}})+\delta(\text{PhPO})+\delta(\text{CPO})\}$ при $\sim 570 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с соединением **K[4]P31** [316]. В соединении **16** при 420 см^{-1} наблюдаются частоты $\nu(\text{Rh}\text{--}\text{O})_{\text{P}=\text{O}}$, которые проявляются обычно в этом спектральном диапазоне, что не противоречит данным [321].

В области 200–400 см⁻¹ спектра комплекса **16** наблюдаются интенсивные полосы поглощения, характерные для димерных структур хлорокомплексов Rh^{III}: (Rh–Cl)_{term}, ~ 364, 332 и ν(Rh–μ-Cl) ~ 292, 275 см⁻¹ [259, 300, 303]. Исследованиями по агрегационному поведению лиганда **K[4]P31** в EtOH показали, что ассоциация молекул лиганда протекает, в основном, в одной плоскости – между молекулами **K[4]P31**. А EtOH участвует в образовании водородных связей между собственными молекулами. Следовательно, фосфорильные группы могут участвовать в образовании связей с ионами родия.

Для комплексов **15–16** наблюдается стабильность конформационного и конфигурационного состояния каликсерезорциновой структуры, на что указывают в ИКС триплетные полосы частот ν(Ar), ν(CH)_{CH}, ν(C_{Ar}O), δ(CH)_{Ar}, ν(CC) в области 1180-1130 см⁻¹ и асимметричная широкая полоса частот {δ(CH)_{Ar}^{непл}, ν(Ar), ν(COC), ν(CC)} в области 840-880 см⁻¹ [296] Дополнительным подтверждением служат исследования спектров ЯМР¹H, в которых наблюдается только один набор сигналов конформационно зависимых *o*- и *m*-протонов резорцинольного кольца (ДМСО-d₆) в близких значениях, а именно – 5.69 с (8H, CH); 6.24 с (8H, *o*-CH_{аром}, C₆H₂); 6.86 с (8H, *m*-CH_{аром}, C₆H₂) в комплексе **15** и 5.69 с (4H, CH); 6.18 с (4H, *o*-CH_{аром}, C₆H₂); 6.87 с (4H, *m*-CH_{аром}, C₆H₂) в комплексе **16** практически не изменяющийся по сравнению с лигандом {ДМСО-d₆: 5.69 (с, 4 H, CH), 6.17 (с, 4 H, *o*-CH_{аром} C₆H₂), 6.84 (с, 4 H, *m*-CH_{аром} C₆H₂).

Строение соединений 15-16 по данным спектроскопии ЯМР³¹P. В спектре ЯМР³¹P **15** наблюдается один сигнал резонанса ³¹P (δ_p 22.7 м.д.) (таблица 26, рисунок А.24 Приложения А). Согласно [322] в этом числовом диапазоне наблюдаются сигналы, характерные для групп типа [P(O)(OH)(OEt)], для которых нехарактерно образование связи по группе P=O. Небольшой слабopольный сдвиг (Δδ_p = +1.72 м.д.) связан с изменением в экранировании ядер атомов фосфора вследствие образования системы MMBC и/или VMBC.

Таблица 26 – Аналитические характеристики комплексов **15–16** по данным спектроскопии ЯМР³¹P и электронной спектроскопии

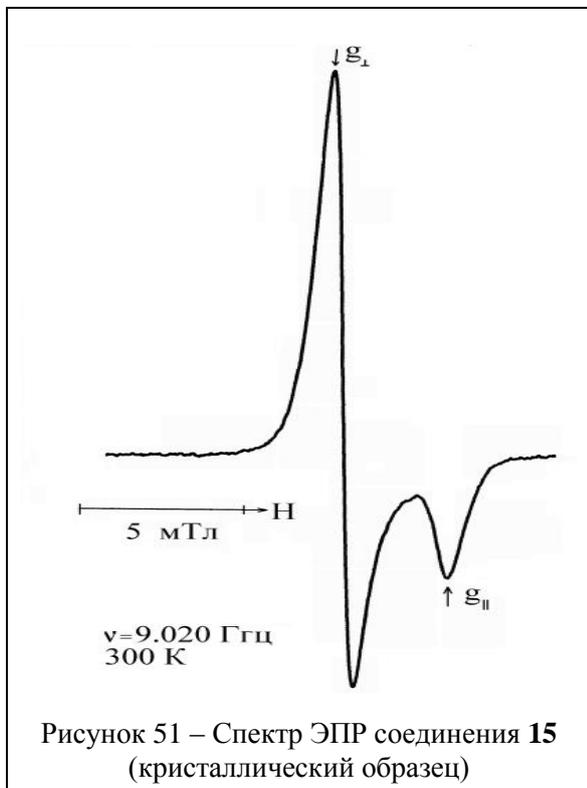
№	ЯМР ³¹ P, м.д.: δ _p , Δδ _p	ЭСП: λ _{max} (нм), ДМСО/MeOH; l=1см; v _{кюв} =3мл C=10 ⁻³ -10 ⁻⁴ М
K[4]P31	20.98	221, 233, 237, 241, 266, 284, 288, 300, 312 (n→π*, π→π*, тетр.)
15	22.7; +1.72;	470 [π(O, rezorcid)→ d{Rh(III)}]; 330, 390 [d{Rh(III)}→π*{rezorcid}]; 245, 260–280 (n→π*, π→π*, тетр.);
16	18.32; -2.66	230, 285 (n→π*, π→π*, тетр.); 380,400,500 (Π3, d-d)

Примечание 1 – Δδ_p= δ_p(K)–δ_p(L): разница в хим. сдвигах комплекса (K) и лиганда (L), p-тель ДМСО-d₆
Примечание 2 – Отнесение переходов в ЭСП дано на основе [125, 129, 233, 241, 294, 323]

В спектре ЯМР³¹P соединения **16** (таблица 26, рисунок А.24 Приложения А) присутствует один резонансный сигнал фосфора (δ_p 18.32 м.д.), что указывает на симметричное строение комплекса и связывание всех четырех фосфорильных групп макроцикла с ионами

родия [322]. Отрицательное значение $\Delta\delta_P$ (-2.66 м.д.) указывают на смещение сигнала δ_P в сильное поле по сравнению с **K[4]P31** (δ_P 20.98 м.д.), и ослабление в экранировании ядер фосфора. Данный факт указывает об изменениях в окружении ядер фосфора вследствие образования связей ионов родия с кислородом фосфорильной группы $P=O \rightarrow Rh$. С увеличением числа разделяющих связи атомов КССВ значительно уменьшается. Поэтому геминальную КССВ для ионов родия, зависящую от пространственного строения и имеющую относительно малые значения, не всегда удается зафиксировать.

Строение соединений 15-16 по данным спектроскопии ЭПР и электронной спектроскопии. По результатам ЭПР (рисунок 51) соединение **15** является системой с неспаренным электроном. Сигнал в спектре ЭПР ($g_{\perp} = 2.006$, $g_{\parallel} = 1.974$, $\langle g \rangle \approx 2.000$) отнесен согласно виду и значениям g -факторов [324] к фрагментам с резорцид-радикалом $\{(Rez^{\bullet})^-(Rh^{III})\}$ или аналогично $\{(O^- - Ar - O^{\bullet}) - (Rh^{III})\}$.



Спектры ЭПР с ромбичностью $g_{\perp} \approx 2$, $g_{\parallel} < 2$ известны для комплексов Rh^{III} с рядом лигандов, образующих анион-радикалы, например, для семихинон-катехолатного комплекса Rh^{III} с 2,2'-дипиридиллом [324]. При этом в отсутствие иона металла в свободном **K[4]P** резорцид-радикалы $(Rez^{\bullet})^-$ имеют $\langle g \rangle = 2.0038$ [20].

Согласно значениям g -факторов ($g_{\perp} \approx 2$, $g_{\parallel} < 2$) основным состоянием Rh^{III} является d_{z^2} , что предполагает искажение координационного полиэдра в аксиальной плоскости: объемные лиганды в виде **K[4]P31'** с группами $P(O)(OH)(OEt)$ находятся в аксиальной плоскости и создают сильное кристаллическое поле, на что указывает низкое

значение СТС (35 Э); хлорид-лиганды находятся в экваториальной плоскости. В противном случае СТС имела бы порядок нескольких тысяч [325, 326]. Отметим, что в парамагнитных комплексах Rh^{II} с искажением в аксиальной плоскости $\langle g \rangle = 2.2$ и более [327, 328]. Для катион-радикальных кластеров с искажением координационного полиэдра в аксиальной плоскости в виде систем $(Rh_2)^V$ [$\sigma^2 \pi^4 \delta^2 \pi^* \delta^*$] или $(Rh_2)^I$ [$\sigma^2 \pi^4 \delta^2 \delta^* \pi^* \pi^3$] [329] значения также иные. Например, для $(Rh_2)^V$ – $2.05 \leq \perp g \leq 2.09$, $1.91 \leq \parallel g \leq 1.98$ и для $(Rh_2)^I$ – $0.6 \leq \perp g \leq 1.87$, $3.38 \leq \parallel g \leq 4.00$ [330, 331, 332]. При этом, исследования кристаллов, содержащих различные родиевые центры (Rh^I , Rh^{II} , Rh^{III}) [324, 333, 334] подтверждают подобные значения g -факторов.

Присутствие анион-радикала подтверждают данные ЭСП растворов **15** в ДМСО и MeOH (таблица 26), которые при сравнении с модельными системами, содержащими группы {M–O⁻–Ar} или {M–O[•]–Ar} [129а, 233а, 324], позволили выделить п.п. внутрелигандных переходов с $\lambda_{\text{max}} \sim 245, 260\text{-}285$ нм. Полосы в области 300–600 нм обусловлены переносом заряда (ПЗ) и (d–d)–переходами (таблица 26, рисунок 52), однако последние малоинтенсивны и закрыты полосами ПЗ. В области 300–500 нм наблюдаются полосы ПЗ с $\lambda_{\text{max}} \sim 330, 390$ нм для перехода {[Rh^{III}] --- π^* [резорцид]} и с $\lambda_{\text{max}} \sim 470$ нм для перехода { π (O, резорцид) --- [Rh^{III}]}.

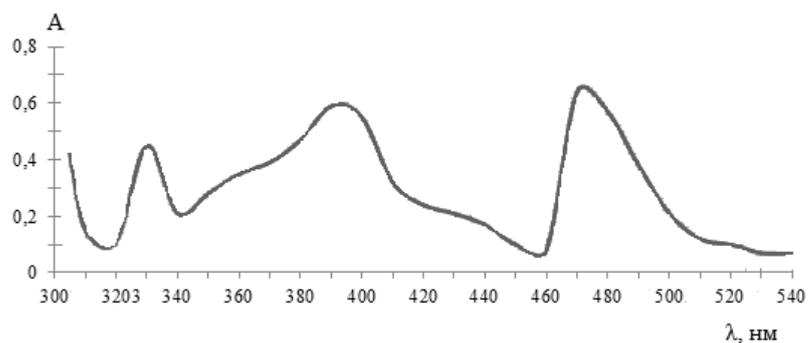
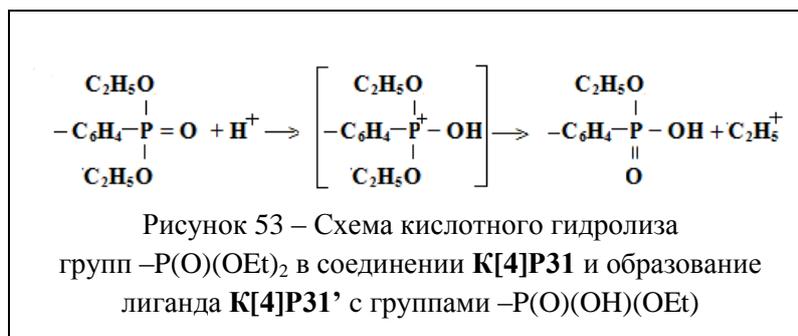


Рисунок 52 – ЭСП соединения **15** в интервале 300–600 нм (в ДМСО/ MeOH)

Таким образом, за счет образования анион-радикальной системы в каликрезорциновой матрице и локализации неспаренного электрона на орбиталях резорциновых фрагментов происходит стабилизация d^6 –электронной конфигурации Rh^{III}. Незначительная доля парамагнитных центров по отношению к общей молекулярной массе комплекса обуславливает наблюдаемые небольшие уширения спектра ЭПР и резонансных линий в спектре ЯМР³¹P. Не исключено, что оно связано с коротким временем релаксации электронного спина для комплексов Rh^{III} [335]. Подобный вариант координации реализуется благодаря сочетанию ряда причин, таких как природа исходного соединения **3** и выбранного растворителя, состояния лиганда в выбранном растворителе.

Фосфорильная связь является хорошим акцептором протонов [310], при этом источником протонов, очевидно, служит соединение **1**, имеющее в твердом виде состав {(H₃O)⁺[Rh_nCl_{3n+3} H₂O]} и являющееся протонной кислотой [124, 125, 323]. Принимая во внимание вышеперечисленные литературные данные, можно утверждать, что в условиях повышенной концентрации протонов конечным продуктом кислотного гидролиза (рисунок 53) диэтоксифосфорильных групп –P(O)(OEt)₂ в лиганде **K[4]P31** являются группы –P(O)(OH)(OEt).



Таким образом, наблюдается кислотный гидролиз фосфонатов и внутрисферные превращением лиганда **K[4]P31** в лиганд **K[4]P31'**. Этоксигидроксифосфорильные группы более склонны к образованию

водородных связей и плохо стабилизируют Rh^{III} , что исключает возможность связывания родия с кислородом фосфорильной группы [316]. Структурная формула соединения **15** по данным физико-химических методов исследования приведена ранее на рисунке 48.

Сравнивая ЭСП соединений **K[4]P31**, **3** и **16**, отметим следующее. ЭСП соединения **16** содержит широкие п.п. с $\lambda_{\text{max}} \sim 400, 500$ нм, выраженные недостаточно четко, что, характерно для димерных комплексов родия (см.таблица 26, рисунок. 54) [125, 323]. Согласно [129a] подобные полосы являются комбинированными и обусловлены полосами **ПЗ** и d-d переходами из основного $^1\text{A}_{1g}$ в высшие состояния $^1\text{T}_{1g}$ и $^1\text{T}_{2g}$, указывающими на низкоспиновую шестикоординационную конфигурацию Rh^{III} . Полосы в области 230-300 нм с $\lambda_{\text{max}} \sim 230, 285, 300$ нм обусловлены внутрелигандными переходами [241, 294].

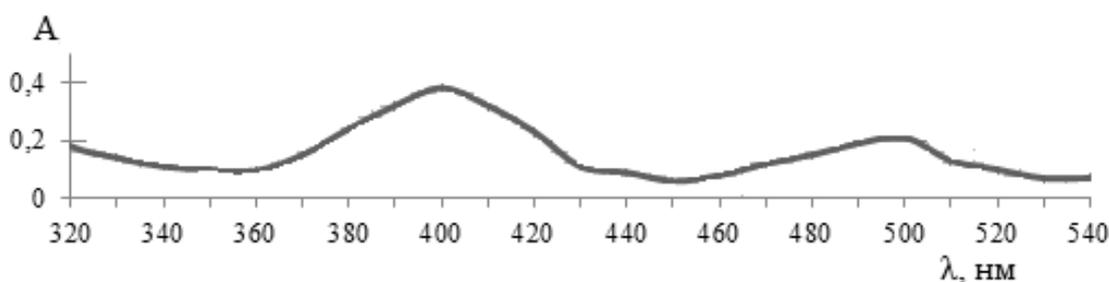
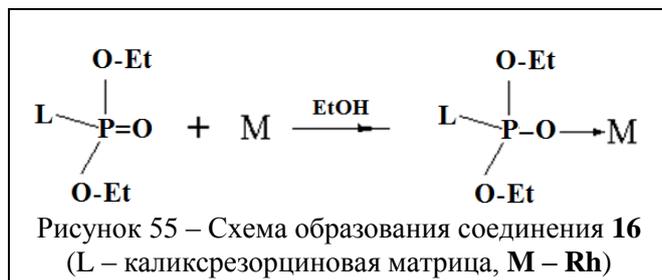


Рисунок 54 – ЭСП соединения **16** в интервале 300–600 нм (в MeOH)



Комплекс **16** является устойчивым диамагнитным соединением неионного типа (таблица 26). Образуется по механизму нуклеофильного замещения (рисунок 55) за счет взаимодействия между ионами родия и атомами кислорода

фосфорильных групп -диэтоксифосфориларильных радикалов лиганда **K[4]P31**

Таким образом, при взаимодействиях соединения **1** с **K[4]P31** в зависимости от свойств растворителя (Me_2CO и EtOH) и многофункциональности лиганда с его способностью к внутри- и межмолекулярному перераспределению электронной плотности формируются разные по составу и строению координационные полиэдры капсульного или разветвленного типа соответственно со связями $\text{O}_{\text{Rez}} \rightarrow \text{Rh}$ или $(\text{P}-\text{O}) \rightarrow \text{Rh}$. Шестикоординационная конфигурация

комплексов Rh^{III} сохраняется. Одним из основных факторов стабилизации степени окисления родия при образовании соединений является молекула арилдиэтоксифосфорилфункционализированного каликс[4]резорцина **K[4]P31**, имеющая избыток π -электронной плотности и способствующая по данным ЭПР ее частичному переносу на орбитали металлического ядра.

4.2. Реакции диакватетрацетата диродия (II) с РО- производным каликс[4]резорцина

Взаимодействием соединений **4** и **K[4]P31** в Me_2CO и $EtOH$ получены соответственно продукты **17** и **18**. По результатам элементного анализа и данным масс-спектрометрии в продуктах **17** и **18** соотношение **Rh: K[4]P31** равно соответственно 4: 1 и 2: 1. Согласно физико-химическим характеристикам комплексы **17-18** имеют соответственно состав $\{K[4]P31 \cdot 2[Rh_2(AcO)_4]\}$ (**17**), $\{K[4]P31 \cdot [Rh_2(AcO)_4]\}$ (**18**) [289, 311, 336, 337]. Соединения **17-18** растворяется частично в $C_2H_4Cl_2$, $MeOH$, полностью – в $DMCO$ и $DMFA$; не растворяются в неполярных растворителях. На рисунке 56 представлена схема образования продуктов **17-18**, брутто- и структурные формулы этих соединений согласно данным элементного анализа и физико-химических исследований.

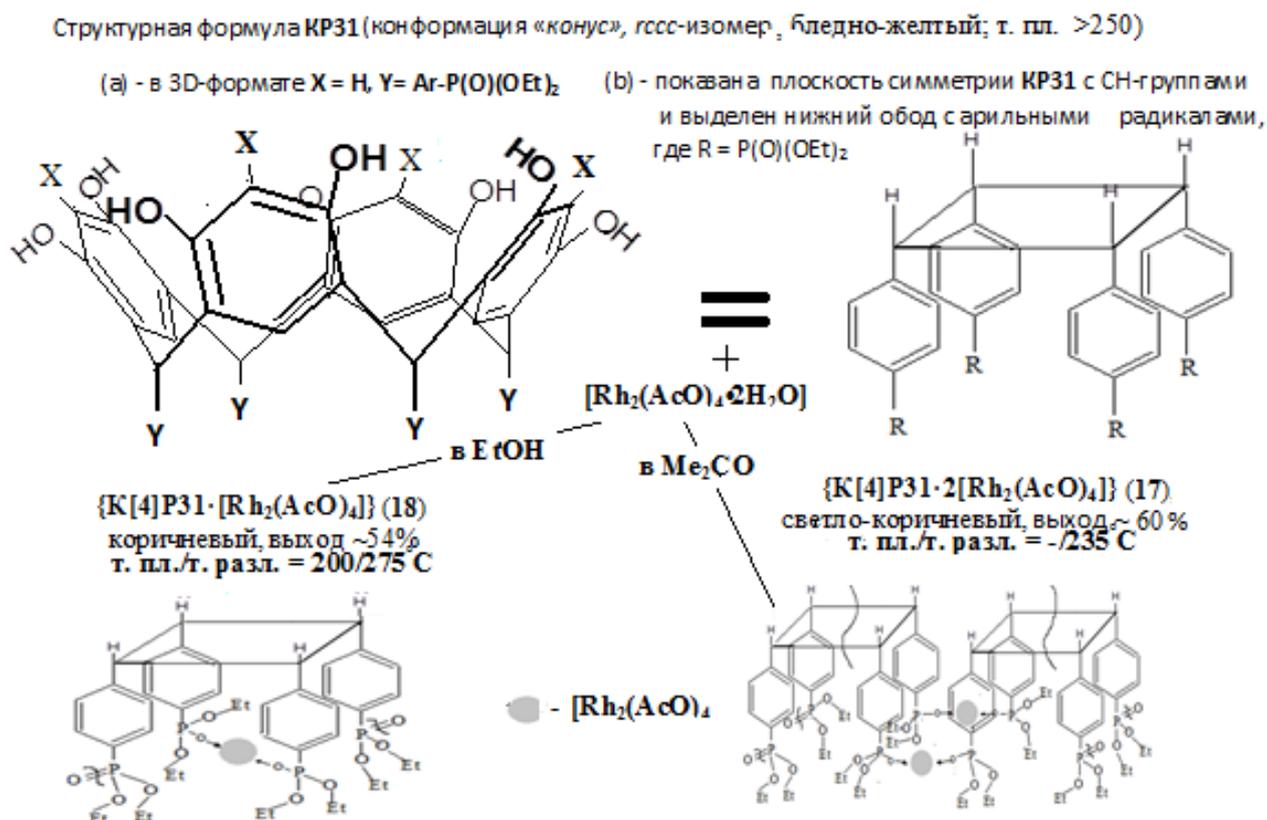


Рисунок 56 – Схема образования продуктов **17-18** в реакциях соединения **4** с лигандом **K[4]P31** в Me_2CO и $EtOH$; структурные формулы продуктов **17-18**

Основные физико-химические и спектральные характеристики продуктов **17-18** представлены в таблицах 27-28, на рисунках 56-57, 49, 50, в главе 2 (стр. 77-78), на рисунках А.20, А.23, А.25 Приложения А.

Продукты **17** и **18** являются устойчивыми диамагнитными соединениями неионного типа. Их образование осуществляется по механизму нуклеофильного замещения аналогично соединению **16** (см. рисунок 55) за счет взаимодействия между ионами родия и атомами кислорода фосфорильных групп диэтоксифосфориларильных радикалов лиганда **K[4]P31**. Формирование состава комплексов **17-18** как и **15-16** определяется природой растворителя.

Строение соединения 17-18 по данным ИК и КР спектроскопии. Изучение ИКС показало, что комплексообразование протекает с замещением аксиальных лигандов – молекул H_2O и сохранением ацетатных групп (таблица 27, рисунки А.20, А.23 Приложения А).

Таблица 27 – Основные колебательные частоты (cm^{-1}) в ИКС (осуш. ваз. масло) соединений **K[4]P31, 17-18**

Отнесение	K[4]P31	17	18
$\nu(OH), \nu(CH)_{CH_3},$ $\nu(CH)_{CH_2}, \nu(CH)_{CH}$.	3633, 3512, 3329, 3188, 2923, 2854	3196.	3196.
$\nu(Ar)$	1618, 1601, 1503.		
$\nu(Ar) + \nu_{as}(COO)$		1602, 1593, 1511, 1558	1602, 1593, 1511, 1576
$\{\delta(CH)_{CH}, \nu(P-Ar) + \nu(CH)_{CH_3}\}$.	1403, 1335, 1290.		
$\{\delta(CH)_{CH}, \nu(P-Ar) + \nu(CH)_{CH_3} + \nu_s(COO)\}$.		1407, 1293, 1455	1407, 1293, 1420.
$\nu(P=O)$	1209	1215	1215
$\{\nu(P-O-Et) + \delta(Ar(P)), \nu(Ar) + \nu(CH)_{CH},$ $\nu(C_{AR}O), \nu(CC), \nu(CH)_{Ar}\}$.	1176, 1157, 1132.	1162, 1157, 1130	1162, 1157, 1130
$\{\delta[Ar(P)] + \delta(Ar), \nu(CC), \nu(CH)_{CH},$ $\nu(C_{AR}O), \nu(CCC)_{AR}, \nu(CCO)_{AR}\}$.	1110, 1083, 1040, 1016, 998, 961, 926	1095, 1049, 1018, 975	1095, 1049, 1018, 975
$\{\delta(Ar), \nu(COC), \nu(CC), \nu(CH)_{Ar}\}$	844.	844	844
$\{\nu(PC_{AR}) + \delta(Ar)\}$	804, 777, 693	795, 767, 721, 693	795, 767, 721, 693
$\{\delta(CCC)_{AR}, \delta(CCO)_{AR}, \delta(PC_{AR}) +$ $(ArPO) + \delta(CPO)\}$.	635, 603, 560, 538, 476	634, 603, 564, 476	634, 603, 564, 476
$\nu(Rh-O_{P=O})$		440	440
$\nu_s(Rh-O) / \nu_{as}(Rh-O);$ СКР: $\nu(Rh-Rh)$		348/358, 372 СКР: 318, 349	348/358, 382 СКР: 316, 349

В ИКС наблюдаются полосы поглощения, отвечающие колебаниям связей родий-кислород ацетатной группы. Частота $\nu_s(Rh-O)$ для соединений **17** и **18** наблюдается $\sim 348 cm^{-1}$. Частоты $\nu_{as}(Rh-O)$ обнаруживаются для них, соответственно, при $\sim 352, 372 cm^{-1}$ и $352, 382 cm^{-1}$ [329, 338-342]. Вследствие координации к ионам родия по аксиальной оси разных фрагментов лигандов, наблюдается разница в значениях частот колебаний связей $Rh-O$.

В ИКС комплексов **17** и **18** аналитическая частота $\nu(\text{P}=\text{O})$ возрастает на 6 см^{-1} и приобретает значение 1215 см^{-1} , частота $\nu(\text{P}-\text{O}-\text{Et})$ понижается на 16 см^{-1} и проявляется в области 1157 см^{-1} [260, 268-271, 316-318] совместно с конформационно-зависимыми колебаниями каликсрезорциновой структуры [296]. Поскольку расщепления частоты $\nu(\text{P}=\text{O})$ не наблюдается, то комплексообразование ионов родия протекает со всеми четырьмя фосфорильными группами. Частота $\nu(\text{OH})$ в области $3600-3200 \text{ см}^{-1}$ претерпевает незначительные изменения, очевидно связанные с перестройкой системы ММВС и ВМВС и наблюдается при $\sim 3196 \text{ см}^{-1}$ [296, 304] (таблица 27).

Дополнительным подтверждением комплексообразования по фосфорильным центрам является следующий факт: в области $600-400 \text{ см}^{-1}$ ИКС, где обычно наблюдаются частоты валентных колебаний связей металл-кислород, в соединениях **17** и **18** появляются новые широкие п.п. с максимумом $\sim 440 \text{ см}^{-1}$, отнесенные к $\nu(\text{Rh}-\text{O})_{\text{P}=\text{O}}$ с диэтоксифосфорильными фрагментами, не противоречащие данным [321]. Поскольку расщепления этих п.п. в ИКС не наблюдается, то это указывает, что все фосфорильные группы участвуют в комплексообразовании с образованием связей одного типа. Полосы поглощения внутрелигандных колебаний в длинноволновой области существенно менее интенсивны п.п. связей родий-лиганд.

В СКР комплексов **17** и **18** в области $300-100 \text{ см}^{-1}$ также наблюдаются линии средней интенсивности (таблица 27). Именно в этом интервале волновых чисел, согласно экспериментальным данным [338-340] и расчетам [343] находятся частоты $\nu(\text{Rh}-\text{Rh})$ для одинарной связи в комплексах родия(II) с ацетатными мостиками.

Для комплексов **17-18** наблюдается стабильность конформационного и конфигурационного состояния каликсрезорциновой структуры, на что указывают в ИКС триплетные полосы частот $\nu(\text{Ar})$, $\nu(\text{CH})_{\text{CH}}$, $\nu(\text{C}_{\text{Ar}}\text{O})$, $\delta(\text{CH})_{\text{Ar}}$, $\nu(\text{CC})$ в области $1180-1130 \text{ см}^{-1}$ и асимметричная широкая полоса частот $\{\delta(\text{CH})_{\text{Ar}}^{\text{непл}}, \nu(\text{Ar}), \nu(\text{COC}), \nu(\text{CC})\}$ в области $840-880 \text{ см}^{-1}$ [296] (таблица 27, рисунки А.20, А.23 Приложения А). Дополнительным подтверждением служат исследования спектров ЯМР¹H: наблюдается только один набор сигналов конформационно зависимых *o*- и *m*-протонов резорцинольного кольца (ДМСО-d₆) в близких значениях, а именно – 5.67 с (4H, CH); 6.18 с (4H, *o*-CH_{аром} C₆H₂); 6.87 с (4H, *m*-CH_{аром} C₆H₂) для соединения **17** и 5.69 с (4H, CH); 6.18 с (4H, *o*-CH_{аром} C₆H₂); 6.86 с (4H, *m*-CH_{аром} C₆H₂) для соединения **18**, практически не изменяющиеся по сравнению с лигандом {ДМСО-d₆: 5.69 с , 4 H, CH}, 6.17 с , 4 H, *o*-CH_{аром} C₆H₂}, 6.84 с , 4 H, *m*-CH_{аром} C₆H₂}.

Строение соединений 17-18 по данным спектроскопии ЯМР³¹P и электронной спектроскопии. В спектрах ЯМР³¹P соединений **17** и **18** (таблица 28, рисунок А.25 Приложения А) наблюдается по одному резонансному сигналу атомов фосфора (соответственно, $\delta_{\text{P}} 18.02$

м.д. и δ_p 18.90 м.д.), что указывает на участие в комплексообразовании четырех атомов фосфора макроциклов с образованием связей одного типа. Отрицательные значения $\Delta\delta_p$ для обоих комплексов (-2.96 в продукте **17** и -2.08 в продукте **18**) указывают на ослабление в экранировании ядер фосфора и свидетельствует об изменениях в окружении ядер фосфора, что связано с образованием связей $P-O \rightarrow Rh$.

Таблица 28 – Аналитические характеристики комплексов **17-18** по данным спектроскопии ЯМР³¹P и электронной спектроскопии

№	ЯМР ³¹ P, м.д.: $\delta_p, \Delta\delta_p$	ЭСП: λ_{max} (нм), ДМСО/MeOH; $l=1$ см; $v_{кюв}=3$ мл $C=10^{-3}-10^{-4}$ М
K[4]P31	20.98	221, 233, 237, 241, 266, 284, 288, 300, 312 ($n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, тетр.)
17	18.02; -2.96	230-260, 285 ($n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, тетр.); 430 [$\pi^*(Rh_2) \rightarrow \sigma^*(Rh-O)$]; 560 [$\pi^*(Rh_2) \rightarrow \sigma^*(Rh_2)$],
18	18.90; -2.08	230-260, 290 ($n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, тетр.); 420 [$\pi^*(Rh_2) \rightarrow \delta^*(Rh-O)$]; 550 [$\pi^*(Rh_2) \rightarrow \sigma^*(Rh_2)$];

Примечание 1 – $\Delta\delta_p = \delta_p(K) - \delta_p(L)$: разница в хим. сдвигах комплекса (K) и лиганда (L), р-гель ДМСО-d6

Примечание 2 – Отнесение переходов в ЭСП дано на основе [129, 233, 241, 294, 329, 343, 344]

Согласно данным [318-320] переходы электронов в видимой области ЭСП для комплексов **17** и **18** указывают на сохранение связи Rh–Rh (рис. 57).

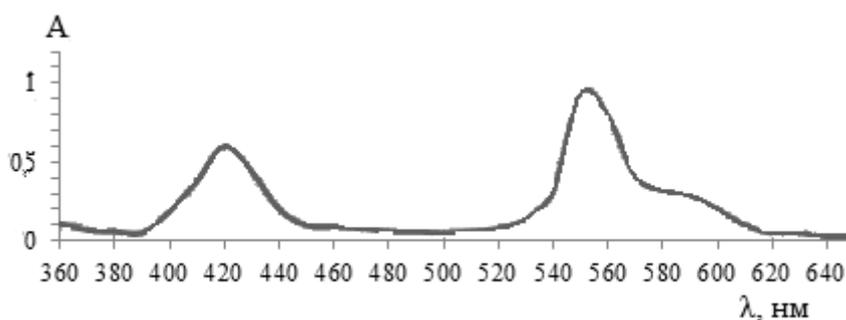


Рисунок 57 – ЭСП соединения **18** в интервале 350–650 нм (в MeOH/ДМСО)

В ЭСП растворов комплексов **17** и **18** (в MeOH/ДМСО) присутствуют п.п., характерные для электронных переходов биядерных кластеров $(Rh^{II})_2$: [$\pi^*(Rh_2) \rightarrow \delta^*(RhO)$] ~ 430 нм, [$\pi^*(Rh_2) \rightarrow \sigma^*(Rh_2)$] ~ 560 нм (**17**) и [$\pi^*(Rh_2) \rightarrow \delta^*(RhO)$] ~ 420 нм, [$\pi^*(Rh_2) \rightarrow \sigma^*(Rh_2)$] ~ 550 нм (**18**) (рисунок 57, таблица 28). Наличие одной п.п. для вышеозначенных переходов электронов в видимой области ЭСП указывает на образование ионами родия связей одного типа.

Таким образом, при взаимодействиях соединения **4** наблюдается сохранение кластера $[Rh_2(AcO)_4]$ с формированием шестикоординационной конфигурации для каждого из ионов диородия(II). В координационных полиэдрах соединений **17-18** кластеры $[Rh_2(AcO)_4]$ связаны с каликсрезорциновой матрицей через кислород фосфорильной группы межмолекулярно либо внутримолекулярно соответственно.

4.3. Реакции акватрихлорида родия (III) с N(III)-производным каликс[4]резорцина

Синтез комплексов. Реакции соединения **1** с N(III)-производными каликс[4]резорцинов рассмотрено на примере метилендиметиламинофункционализованного каликс[4]резорцина **K[4]P33** в EtOH и Me₂CO. В реакции соединения **1** и **K[4]P33** в Me₂CO выделен продукт неионного типа состава {**K[4]P33**·4[Rh^{III}(O₂⁻) 2(Cl⁻)]} (**26**) [289, 345] (рисунок 58)

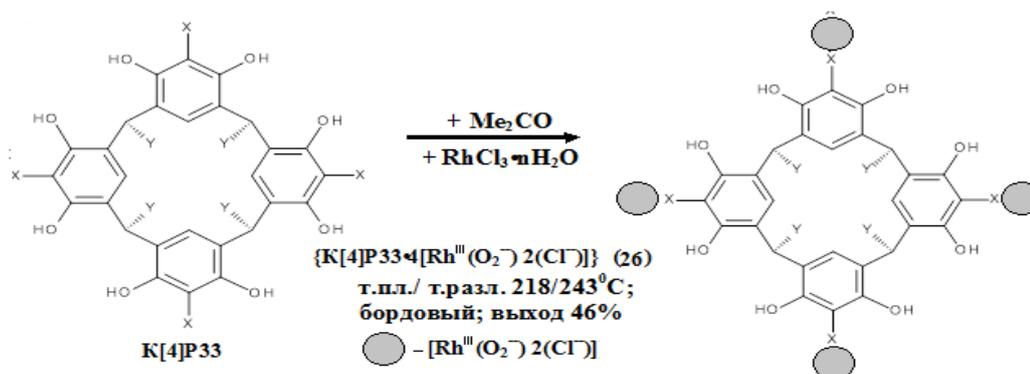


Рисунок 58 – Схема образования соединения **26**; **K[4]P33** – X = R⁵ = CH₂-N(Me)₂, Y = Ag или Y = Ag-Me (гссс-изомер, конформация «конус»)

В EtOH в реакции между соединением **K[4]P33** и **1** образуется продукт **27** [289, 346] по уравнению 17:

$$\text{K[4]P33} + \text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{EtOH}} \{\text{K[4]P33} \cdot [\text{Rh}_4\text{Cl}_{12}(\text{OH}_2)_4]\}, \quad (17).$$

Основные физико-химические характеристики соединений **26–27** обобщены и представлены в таблицах 29-33, на рисунках 58-68 и А.27-А.28 Приложения А; в главе 2 (стр. 82-83).

Донорные свойства аминов по отношению к протону и ионам металлов симбатны [166], что в конечном итоге и будет влиять на ход реакции с ионами металлов, а также на состав и строение выделенных в ходе реакции соединений. Поэтому для объяснения процессов, происходящих при комплексообразовании, предварительно исследовано поведение лигандов в используемых растворителях (этаноле, ацетоне).

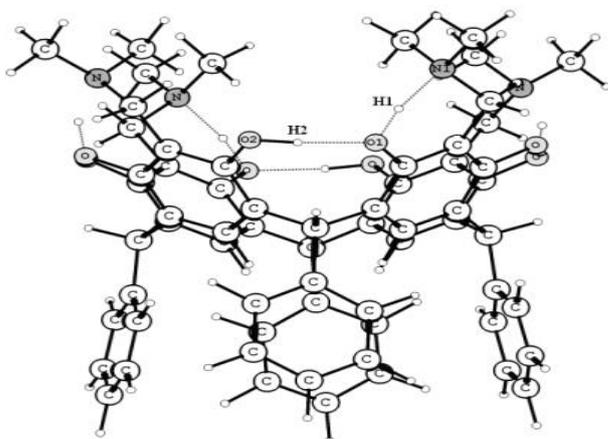


Рисунок 59 – Оптимизированная структура **K[4]P33** в этаноле EtOH

Квантовохимическое моделирование процессов образования цвиттер-форм и протонирования K[4]P33 в Me₂CO, EtOH. Как показали модельные эксперименты, молекула **K[4]P33** в EtOH существует в промежуточной, близкой к цвиттер-иону, структуре: *ион водорода обобществляется атомами азота и кислорода* (рисунок 59) [346].

Максимальное протонирование атомов азота является энергетически выгодным процессом. На примере выделенной группы атомов приведены средние расстояния в молекуле (расчёты проводились с учётом влияния EtOH методом РСМ [346]: $(N1-H1)=1.538\text{Å}$, $r(O1-H1)=1.060\text{Å}$, $r(O1-H2)=1.642\text{Å}$, $r(O2-H2)=1.008\text{Å}$. Геометрические характеристики в EtOH и Me₂CO сопоставимы. Замена метильных групп на этильные в аминогруппах при квантовохимических расчетах для **K[4]P34** существенно не влияет на геометрию молекулы. **K[4]P34** – *N(III)-производное каликс[4]резорцина, имеющее на верхнем ободе молекулы метилendiэтиламиноме группы вместо метилendiдиметиламиновых групп.*

Процессы ассоциации и агрегации K[4]P33 в этаноле и ацетоне. Сочетание в молекуле противоположно заряженных групп способствует спонтанному формированию ассоциатов типа «голова к хвосту» по электростатическому механизму. Растворители, в которых проходит подобный процесс, в зависимости от природы также могут участвовать в процессе. Данные процессы подробно рассмотрены в [347-350].

В соединении **K[4]P33** формирование молекул, имеющих заряд, наблюдается до перегиба при $C_{K[4]P33} \sim 0.31 \cdot 10^{-3}$ М в EtOH и $C_{K[4]P33} \sim 0.09 \cdot 10^{-3}$ М в Me₂CO (рисунки 60а, 60b). Для соединения **K[4]P33** в EtOH после первого перегиба ($C_{K[4]P33} \sim 0.31 \cdot 10^{-3}$ М) наблюдается

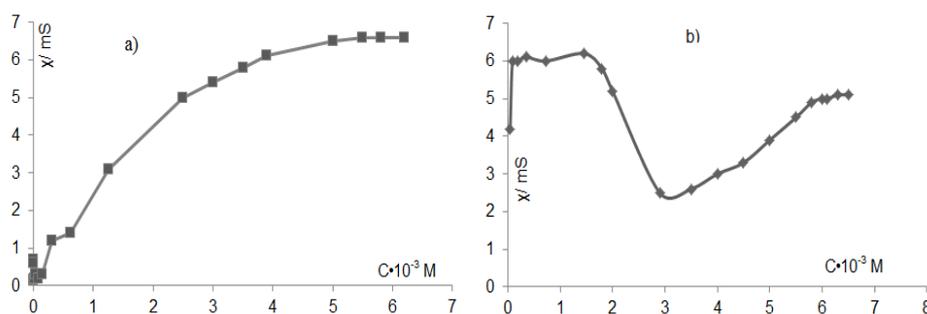


Рисунок 60 – Концентрационные зависимости электропроводности (χ) растворов **K[4]P33** в EtOH (а), Me₂CO (б)

область с плавным увеличением электропроводности χ до концентрации $C_{K[4]P33} \sim 5.00 \cdot 10^{-3}$ М, что указывает на дальнейшее формирование более сложных ассоциатов с увели-

чением концентрации соединения **K[4]P33**. Для аминакаликсрезорцинов типа соединения **K[4]P33** характерно образование сетки ВМВС вида O...N...O и N...N...N, позволяющей существовать в форме цвиттер-иона. В то же время для соединения **K[4]P33** наблюдается высокая растворимость в EtOH. Очевидно в интервале от $C_{K[4]P33} \sim 0.31 \cdot 10^{-3}$ М до $C_{K[4]P33} \sim 5.00 \cdot 10^{-3}$ М происходит разрушение сетки ВМВС и образование новой системы ВМВС и ММВС, поскольку после $C_{K[4]P33} \sim 5.00 \cdot 10^{-3}$ М поведение концентрационной зависимости χ носит линейный характер. С этой точки зрения высокая растворимость соединения **K[4]P33** в EtOH объясняется с позиций формирования в нем единой системы ВМВС и ММВС.

В Me₂CO после $C_{K[4]P33} \sim 0.0906 \cdot 10^{-3}$ М для соединения **K[4]P33** наблюдается несколько точек изменения поведения концентрационной зависимости электропроводности χ (рисунок 60b). После $C_{K[4]P33} \sim 0.09 \cdot 10^{-3}$ М наблюдается линейный участок до $C_{K[4]P33} \sim 1.45 \cdot 10^{-3}$ М, далее

плавное падение до $C_{K[4]P33} \sim 3.00 \cdot 10^{-3}$ М и увеличение до $C_{K[4]P33} \sim 5.80 \cdot 10^{-3}$ М. Затем концентрационная зависимость электропроводности χ имеет линейный характер. Формирование ММВС в Me_2CO зависит от числа заряженных центров в соединении **K[4]P33**. Me_2CO относится к ионизирующим растворителям, что способствует межмолекулярным взаимодействиям, например: $(Me)_2-C^{\delta+}=O^{\delta-} \leftrightarrow H \dots N(Me)_2-CH_2$, $(Me)_2-C^{\delta+}=O^{\delta-} \dots H^{\delta+}-O^{\delta-}-Rez$.

Несколько точек перегиба на концентрационной кривой, по-видимому, объясняются их периодическим увеличением и уменьшением в связи с увеличением концентраций **K[4]P33**. Дальнейшая линейная зависимость объясняется тем, что сформированные в этом процессе сложные ассоциаты не способствуют увеличению заряда на поверхности молекулы лиганда.

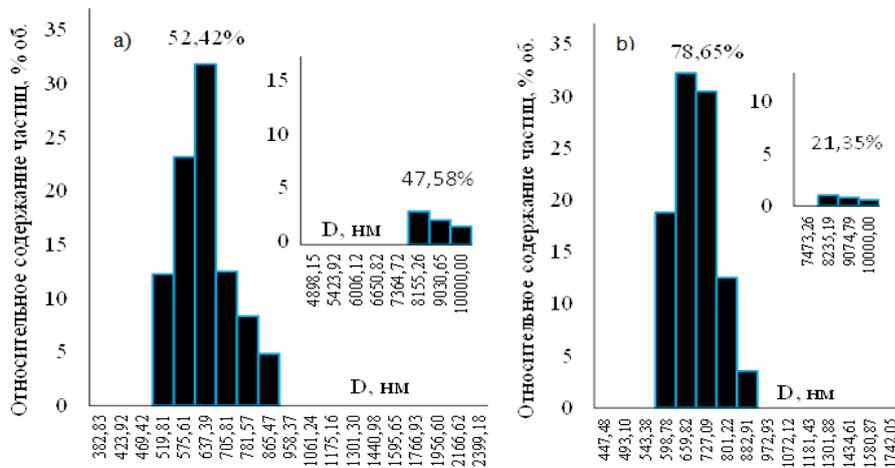


Рисунок 61 – Гистограммы распределения частиц по размерам в системе «**K[4]P33 – EtOH**» до перемешивания (а) и после перемешивания (б) ультразвуком

Исследования систем **K[4]P33–EtOH** (100 % об.) методом динамического светорассеяния показало (рисунок 61а), что без перемешивания ультразвуком наблюдается бимодальное распределение частиц по размеру ($D \sim 680$ нм, 52%; $D \sim 9060$ нм, ~48%).

После перемешивания ультразвуком наблюдается объемное увеличение (до 79%) фракции частиц со средними размерами 680 нм (рисунок 61б), характерными для микрогетерогенных систем. Это согласуется с данными по электропроводности, указывающими на формирование единой сетки ММВС м ММВС связей между молекулами **EtOH** и **K[4]P33**.

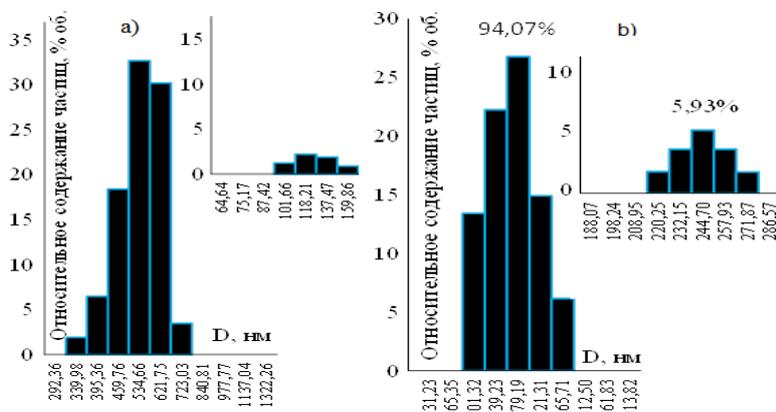
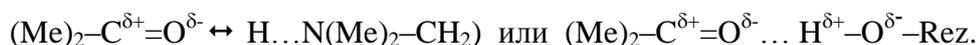


Рисунок 62 – Гистограммы распределения частиц по размерам в системе «**K[4]P33– Me₂CO–H₂O**» до перемешивания (а) и после перемешивания (б) ультразвуком

Для соединения **K[4]P33** из-за низкой растворимости в Me_2CO исследования проведены в смешанной системе «**H₂O–Me₂CO (80 об.%)** и без перемешивания ультразвуком (рис. 62а) в растворе наблюдаются в основном частицы с $D \sim 512$ нм (89%). После обработки ультразвуком (рисунок 62б) наблюдается укрупнение частиц до $D \sim (1059-1514$ нм).

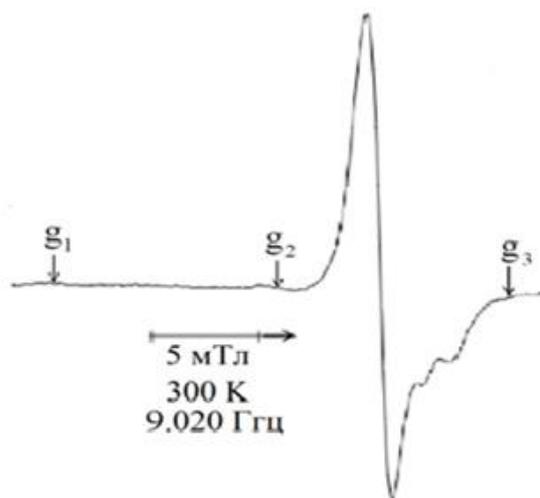
С увеличением в системе содержания Me_2CO до 95 об. % поведение соединения **K[4]P33** аналогичное. Таким образом, сильные ионизирующие свойства Me_2CO способствует образованию сложных ассоциатов. Подобное поведение **K[4]P33** в Me_2CO объясняется тем, что атомы водорода аминогрупп обобществляются, образуя цвиттер-формы (по данным квантовохимических расчетов). Me_2CO как ионизирующий апротонный растворитель взаимодействует с разными группами:



Энергия водородных связей для несимметричных молекул и групп невысокая (до 25 кДж/моль), поэтому Me_2CO способствует отрыву атома водорода от протонированного атома азота в аминогруппах. Данные факты способствуют образованию в основном гетеромолекулярных ассоциатов.

Результаты, полученные для соединения **K[4]P34**, практически аналогичны результатам, полученным для соединения **K[4]P33**. Вследствие этого длина углеводородного радикала в аминогруппах (Me, Et) практически не влияет на процессы ассоциации и/или самоассоциации для фрагментов $\text{CH}_2\text{-N}(\text{Me}_2)$ и $\text{CH}_2\text{-N}(\text{Et}_2)$.

Изучение строения соединения 26 физико-химическими методами. В спектре ЭПР продукта **26** наблюдается сигнал от системы с неспаренным электроном ($S = 1/2$), который указывает на присутствие примерно в равных частях, по интегральным интенсивностям, свободного резорцид-радикала с $g = 2.0038$ [20] и также комплекса родия, имеющего значения



g -тензора: $g_1 = 2.103$, $g_2 = 2.034$, $g_3 = 1.970$, $\langle g \rangle = 2.036$ (рисунок 63). По виду и значениям g -факторов согласно ряду источников [113, 351-355] данный сигнал отнесен к системе $\text{Rh}^{\text{III}}(\text{O}_2^-)$. Невысокое значение $\langle g \rangle$ в комплексе указывает на существенный вклад орбиталей O_2^- в орбиталь неспаренного электрона. Поэтому формально мы имеем частицу вида $[-\text{Rh}^{\text{III}}(\text{O}_2^-)]$.

Рисунок 63 – Спектр ЭПР комплекса **26**
(кристаллический образец)

Спектры ЭПР с ромбичностью ($g_1, g_2 > 2$, $g_3 < 2$) получены также для других пероксокомплексов Rh^{III} с азотсодержащими лигандами-макроциклами, насыщенными электронной плотностью, например, описанными в [351, 352, 354].

Таким образом, на основе данных ЭПР, можно заключить, что комплекс **26** имеет ромбическое искажение координационного полиэдра. Результаты по g -факторам: свободного

резорцид-радикала $\langle g \rangle = 2,0038$ [20], моноядерных комплексов Rh^{II} ($\langle g \rangle > 2.2$ и выше) [326-328] и катион-радикалов вида $(\text{Rh}_2)^{\text{V}}$ и $(\text{Rh}_2)^{\text{I}}$ [329-332] подтверждают вышеприведенный вывод.

Образование пероксокомплекса $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{O}_2^-)]$ с формированием связей $\text{Rh}-\text{O}-\text{O}$ подтверждается данными ИКС комплекса **26**: частота $\nu(\text{O}-\text{O})$ находится при $\sim 1027 \text{ см}^{-1}$, в то время как в ИКС аддуктов молекулярного кислорода частота $\nu(\text{O}-\text{O})$ обычно наблюдается в области $\sim 1555-1580 \text{ см}^{-1}$ [113, 259, 353]. В СКР частота $\nu(\text{O}-\text{O})$ наблюдается в виде интенсивной синглетной линии 1030 см^{-1} . Поэтому, с понижением порядка связи и превращением дикислорода в пероксид-ион значение частоты $\nu(\text{O}-\text{O})$ понижается.

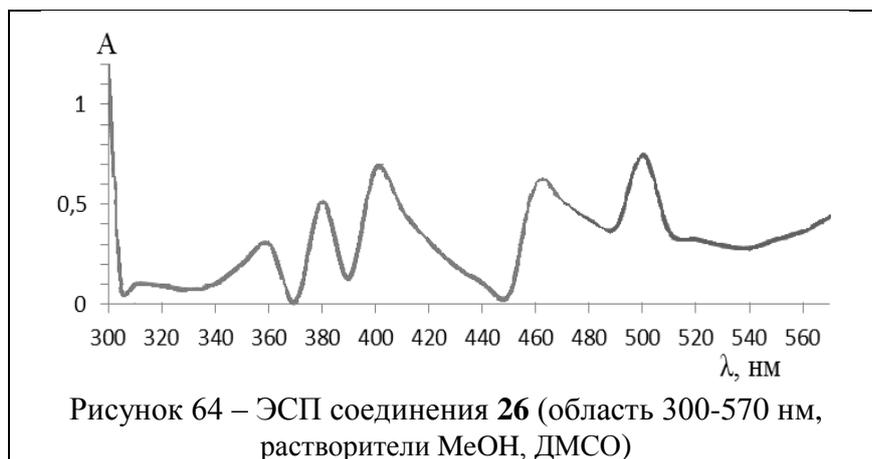
Таким образом, можно заключить, что за счет локализации неспаренного электрона на орбиталях пероксид-иона электронная конфигурация Rh^{III} стабилизируется. Незначительная доля парамагнитных центров по отношению к общей молекулярной массе комплекса обуславливает наблюдаемое небольшое уширение спектра ЭПР.

Сравнительный анализ растворов соединения **26** (в ДМСО /MeOH) с модельными системами типа $\text{M}(\text{O}_2^-)$ [233б, 351, 352] выделил в ЭСП п.п., обусловленные внутрелигандными переходами с $\lambda_{\text{max}} \sim 230, 245, 280 \text{ нм}$ [241, 294], высокоэнергетические п.п. радикальной системы – 400, 460, 500 нм и в области 300-570 нм п.п., обусловленные ПЗ: в системах, содержащих группу $\text{M}(\text{O}_2^-)$, интенсивную синглетную полосу в области 300-400 нм ($\lambda_{\text{max}} \sim 400 \text{ нм}$) и п.п. в области 450-770 нм ($\lambda_{\text{max}} \sim 460, 500 \text{ нм}$) относят к полосам ПЗ. Полосы (d-d) переходов малоинтенсивны и, очевидно, закрыты п. п. ПЗ при $\lambda_{\text{max}} \sim 310, 360, 380 \text{ нм}$ [129а-б, 233а-б, 351, 352] (таблица. 29, рисунок 64).

Таблица 29 – Физико-химические характеристики соединения **26**

№ соед.	$\chi, (\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}) \cdot 10^{-6}$, (MeOH: 5÷8); ЭПР: диамаг./парамаг.; растворимость	ЭСП (MeOH, ДМСО): λ_{max} , нм, $l = 1 \text{ см}$; $v_{\text{кюв}} = 3 \text{ мл}$; $C = 10^{-3}-10^{-4} \text{ М}$
		ЯМР ¹ H (ДМСО-d ₆ / CHCl ₃ -d): δ , м.д. (конформ.- зависим.)
K[4]P33	диамагнитный раств. ДМСО, ДМФА	230, 245, 280, 300 (n→π*, π→π*, тетр.); 320, 350, 370 (ПЗ); 5.92 (с, 4H, CH); 6.23 (с, 4H, м-CH _{аром} , C ₆ H ₂)
26	~1.5; парамагнитный; раств. ДМСО, MeOH, ДМФА	*230, 245, 280 (n→π*, π→π*, тетр.), 310, 360, 380 (ПЗ); 400; 460, 500 (ПЗМЛ); 5.89–5.92 (уш.с. 4H, CH), 6.23–6.27 (уш.с. 4H, м- CH _{аром} , C ₆ H ₂)

Примечание 1 – Предполагаемое отнесение переходов в ЭСП проведено на основе 129а, 129б, 233а, 233б, 241, 294, 351, 352).



В ИКС лиганда **K[4]P33** основными аналитическими частотами являются те, что связаны с колебаниями амино- и гидроксигрупп и их окружения (таблица 30): наблюдается по две полосы колебаний $\nu(\text{CN}) \sim 1212, 1090 \text{ см}^{-1}$.

В соединении **26** частота $\nu(\text{C-N})$ смещается в высокочастотную область на 14 см^{-1} и наблюдается $\sim 1226 \text{ см}^{-1}$. Вторая частота $\nu(\text{C-N})$ значения не меняет ($\sim 1090 \text{ см}^{-1}$), но наблюдается уже в виде высокочастотной компоненты дублетной полосы [260, 356, 357]. ИКС соединения **26** приведен на рисунках рис. А.26-А.27 Приложения А в качестве примера.

Таблица 30 – Основные колебательные частоты **K[4]P33** и **26** в области 4000-100 см^{-1}

Отнесение	соединение K[4]P33	соединение 26
$\nu(\text{O-H})_{\text{REZ}}$	3200-3600,	3428/-
$\nu(\text{Ar})$	1608, 1582, 1505	1601, 1551, 1493
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3) + \delta_{\text{as}}(\text{CH}_2); \delta(\text{CH});$ $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3) + \omega(\text{CH}_2);$ $\tau(\text{CH}_2) + \delta(\text{CH}) + \nu(\text{C-O})$	1464, 1420; 1376, 1350; 1300, 1288.	1471, 1410; 1384, 1338; 1288, 1248
$\nu(\text{C-N})$	1212, 1090	1126, 1190
$[\nu(\text{Ar}), \nu(\text{CH})_{\text{CH}}, \nu(\text{C}_{\text{Ar}}\text{O}), \nu(\text{C-C}), \delta(\text{CH})_{\text{Ar}}] /$ $[\delta(\text{CH})_{\text{Ar}}^{\text{непл}}, \nu(\text{Ar}), \nu(\text{C-C}), \nu(\text{COC})]$	1181, 1167, 1143 / 846	1186, 1163, 1140 / 825
$[\nu(\text{CCC})_{\text{AR}}, \nu(\text{C-C}), \nu(\text{C}_{\text{AR}}\text{O}), \nu(\text{CH})_{\text{CH}}, \delta(\text{CH})_{\text{AR}}^{\text{пл}}] /$ $\nu(\text{O-O})$	1110, 1072, 1040, 1016, 1000 /-	1075, 1031, 1016 / 1027
$[\delta(\text{CCC})_{\text{Ar}}, \delta(\text{CCO})_{\text{Ar}} + \text{rot}(\text{Ar})]$	632, 601, 551;	553
$\nu(\text{Rh-N}); \nu(\text{Rh-Cl}_{\text{term}})$		425; 333

Образование связей $\text{N} \rightarrow \text{Rh}$ в соединении **26** подтверждается присутствием в области 600-400 см^{-1} новой полосы, принадлежащей частоте $\nu(\text{Rh-N}) \sim 425 \text{ см}^{-1}$. Наличие одной полосы $\nu(\text{Rh-Cl}_{\text{term}}) \sim 333 \text{ см}^{-1}$ указывает на *транс*-конфигурацию образуемого комплекса родия [259, 297, 299] (таблица 30).

В соединении **K[4]P33** наблюдаются сильные ВМВС и ММВС, на, что указывает широкая полоса $\nu(\text{OH})_{\text{REZ}} \sim 3200-3600 \text{ см}^{-1}$ с максимумом $\sim 3250 \text{ см}^{-1}$ [22, 304]. В ИКС соединения **26** частота $\nu(\text{OH})_{\text{REZ}}$ смещается в высокочастотную область на 178 см^{-1} и наблюдается при $\sim 3428 \text{ см}^{-1}$ также в виде широкой и интенсивной полосы, что указывает на наличие в молекуле ВМВС и ММВС.

Изменения, наблюдаемые в ИКС соединения **26** в области частот $\nu(\text{Ar})$ и $[\delta(\text{CCC})_{\text{AR}}, \delta(\text{CCO})_{\text{AR}} + \text{rot}(\text{Ar})]$, связаны с изменениями длин и углов связей в каликсрезорциновой матрице, что также указывает на комплексообразование. В ИКС лиганда **K[4]P33** частоты $\nu(\text{Ar})$ наблюдаются в виде интенсивного слабодисперсированного (1582 см^{-1}) синглета $\sim 1608 \text{ см}^{-1}$ и высокочастотной компоненты мультиплетной полосы при $\sim 1505 \text{ см}^{-1}$, но в ИКС соединения **26** вышеперечисленные частоты перераспределяются и наблюдаются соответственно $1601, 1551, 1493 \text{ см}^{-1}$. В интервале $650\text{-}500 \text{ см}^{-1}$ в ИКС **K[4]P33** наблюдаются деформационные колебания углов связей $[\delta(\text{CCC})_{\text{AR}}, \delta(\text{CCO})_{\text{AR}} + \text{rot}(\text{Ar})]$ в виде полосы $\sim 632 \text{ см}^{-1}$ и широкого триплета $\sim 601, 551, 532 \text{ см}^{-1}$, имеющих низкую интенсивность. В ИКС **26** колебания $[\delta(\text{CCC})_{\text{AR}}, \delta(\text{CCO})_{\text{AR}} + \text{rot}(\text{Ar})]$ наблюдается в виде одной широкой полосы с основным поглощением $\sim 553 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, все вышеперечисленные изменения в частотах валентных и деформационных колебаний указывают на изменения длин и углов связей в каликсрезорциновой матрице и аминокислотных фрагментах, что указывает на комплексообразование.

В диапазонах $1180\text{-}1140 \text{ см}^{-1}$ и $870\text{-}820 \text{ см}^{-1}$ конформационно-чувствительные колебания $[\nu(\text{Ar}), \nu(\text{CH})_{\text{CH}}, \nu(\text{C}_{\text{Ar}}\text{O}), \nu(\text{C}-\text{C}), \delta(\text{CH})_{\text{Ar}}] \sim 1186, 1163, 1140 \text{ см}^{-1}$ и $[\delta(\text{CH})_{\text{AR}}, \nu(\text{Ar}), \nu(\text{COC}), \nu(\text{C}-\text{C})] \sim 825 \text{ см}^{-1}$ соответственно проявляются в виде триплетной и широкой асимметричной полос [296]. Поскольку характер полос не изменяется по сравнению с соединением **K[4]P33**, это указывает на сохранение конформации «конус» и конфигурации «ccc-изомер». Следует отметить, что в соединении **26** сигналы конформационно-зависимых протонов в спектрах ЯМР¹H сохраняются, имея значения, близкие к таковым в лиганде **K[4]P33** [208] (см. таблицу 29, стр. 163). Это указывает на сохранение конфигурационных и конформационных характеристик лиганда в соединении **26**.

Таким образом, одним из основных факторов стабилизации степени окисления родия при образовании соединения **26** является молекула аминокислоты, имеющая избыток π -электронной плотности и способствующая согласно данным ЭПР ее частичному переносу на орбитали металлического ядра.

Отношение металла к лиганду по данным элементного анализа равно **Rh: K[4]P33 = 4: 1**, поэтому связи Rh–N образуются по каждому N(III)-донорному центру. Косвенно это подтверждает нерасщепленная структура п.п. валентных колебаний связей Rh–N и Rh–Cl_{term}, указывая на образование связей одного типа каждым из атомов азота и хлора (таблица 30). В области ниже 500 см^{-1} полосы внутрелигандных колебаний имеют низкую интенсивность, что свидетельствует об образовании внешнесферного по отношению к каликсрезорциновой матрице комплекса с металлическим центром. Формула **26** имеет следующий вид $\{\text{K[4]P33} \cdot 4[\text{Rh}^{\text{III}} \cdot (\text{O}_2^-) \cdot 2(\text{Cl}^-)]\}$.

Изучение строения соединения 27 физико-химическими методами. Исследование ЭСП соединения **27** и сравнение с ЭСП соединения **K[4]P33** показало наличие новой широкой полосы с $\lambda_{\max} \sim 505$ нм (рисунок 65), появляющейся в ЭСП большинства полиядерных хлоридных систем Rh^{III} [119, 130] (рисунок 65, таблица 31). По данным [129а, 233а] полоса принадлежит (d-d)-переходу.

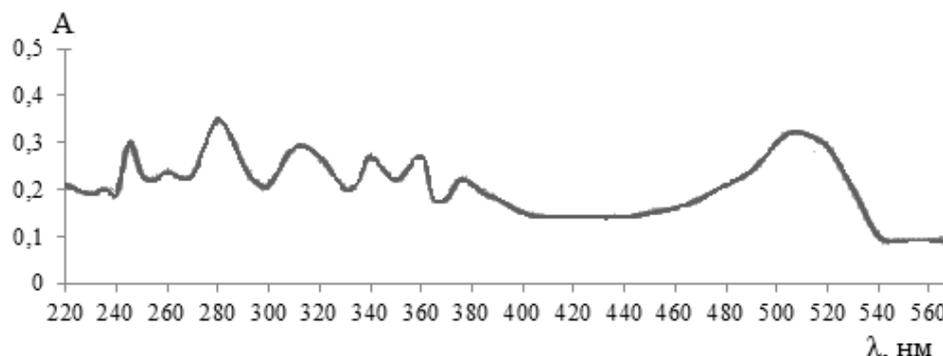


Рисунок 65 – ЭСП соединения **27** (220-580 нм, растворители MeOH, ДМСО)

Таблица 31 – Физико-химические характеристики соединения **27**

№ соединения, растворитель	$\chi, (S \cdot cm^{-1}) \cdot 10^{-6}$, (MeOH: 5÷8); ЭПР: диамаг./парамаг.; растворимость	ЭСП (MeOH, ДМСО): λ_{\max} , нм, $l=1$ см; $v_{\text{кюв}}=3$ мл; $C=10^{-3}-10^{-4}$ М
		ЯМР ¹ H (ДМСО-d ₆ / CHCl ₃ -d): δ , м.д. (конформ.- зависим.)
K[4]P33	диамагнитный	230, 245, 280, 300 ($n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, тетр.); 320, 350, 370 (ПЗ); 5.92 (с, 4Н, СН); 6.23 (с, 4Н, <i>m</i> -CH _{аром} , C ₆ H ₂)
27 , EtOH	~1.5; диамагнитный; раств. ДМСО, MeOH, ДМФА	230, 245, 260, 280 ($n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, тетр.); 310, 340, 360, 380, 505 (ПЗ, d-d); 5.89– 5.92 (уш.с. 4Н, СН), 6.23–6.27 (уш.с., 4Н, <i>m</i> -CH _{аром} , C ₆ H ₂)

Примечание 1 – Предполагаемое отнесение переходов в ЭСП проведено на основе 119, 129а, 130, 233а, 294.

В интервале 200-380 нм наблюдаются, внутрелигандные ($\pi-\pi^*$)-переходы ароматических фрагментов каликс[4]резорциновой структуры ($\lambda_{\max} \sim 230, 245, 260, 280, 288$ нм) [294] и интенсивные п.п. ПЗ ($\lambda_{\max} \sim 310, 340, 360, 380$ нм), указывающие на возмущающее действие металла-комплексообразователя на систему сопряжения лиганда. Соединение **27** по сравнению с **26** является устойчивым диамагнитным комплексом неионного типа.

В продукте **27**, как и в **26**, наблюдается образование связей ионов родия с атомами азота аминогрупп (таблица 32). В ИКС соединения **27** частота $\nu(C-N)$, наблюдаемая в лиганде **K[4]P33** $\sim 1212, 1090$ см⁻¹, смещается в высокочастотную область спектра на 8 см⁻¹ и наблюдается ~ 1220 см⁻¹; вторая полоса $\nu(C-N)$ значения не меняет (~ 1090 см⁻¹). Незначительный сдвиг (на 8 см⁻¹) полосы поглощения $\nu(C-N)$ в комплексе **27** по сравнению с комплексом **26** объясняется невысокой прочностью образующихся связей Rh-N, что

согласуется с приведенными ниже данными по квантовохимическому моделированию для четырехпротонированной формы **27**, в которой связи Rh–N и Cl–N примерно равнозначны: $r(\text{Rh–N}) = 3.775 \div 3.844 \text{ \AA}$ и $r(\text{Cl–N}) = 3.727 \div 3.769 \text{ \AA}$. Образование связей посредством атомов азота аминогрупп подтверждается появлением новой полосы в низкочастотной области спектра $\nu(\text{Rh–N}) \sim 418 \text{ см}^{-1}$. Низкая интенсивность и относительно высокое значение частоты колебания указывают на некоторую степень ковалентного характера связи Rh–N [259, 358].

Таблица 32 – Основные колебательные частоты соединений **K[4]P33**, **27** в области 4000-100 см^{-1}

отнесение	соединение K[4]P33	соединение 27
$\nu(\text{O–H})_{\text{REZ}} / \nu(\text{O–H})_{\text{REZ}} + \nu(\text{O–H})_{\text{H}_2\text{O}}$	3200-3600/-	-/3290, 3380, 3430, 3510
$\nu(\text{Ar})$	1608,1582,1505	1601, 1520
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3) + \delta_{\text{as}}(\text{CH}_2); \delta(\text{CH});$ $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3) + \omega(\text{CH}_2);$ $\tau(\text{CH}_2) + \delta(\text{CH}) + \nu(\text{C–O})$	1464, 1420; 1376, 1350; 1300, 1288.	1452, 1410; 1380, 1338; 1286, 1250
$\nu(\text{C–N})$	1212, 1090	1220, 1090
$[\nu(\text{Ar}), \nu(\text{CH})_{\text{CH}}, \nu(\text{C}_{\text{Ar}}\text{O}), \nu(\text{C–C}), \delta(\text{CH})_{\text{Ar}}] /$ $[\delta(\text{CH})_{\text{Ar}}^{\text{непл}}, \nu(\text{Ar}), \nu(\text{C–C}), \nu(\text{COC})]$	1181,1167,1143/846	1180,1163,1140/864
$[\nu(\text{CCC})_{\text{AR}}, \nu(\text{C–C}), \nu(\text{C}_{\text{AR}}\text{O}),$ $\nu(\text{CH})_{\text{CH}}, \delta(\text{CH})_{\text{AR}}^{\text{пл}}]$	1110, 1072, 1040,1016, 1000	1070, 1030,1016, 1010
$[\delta(\text{CCC})_{\text{Ar}}, \delta(\text{CCO})_{\text{Ar}} + \text{rot}(\text{Ar})]$	632, 601, 551;	632, 560
$\nu(\text{Rh–O})_{\text{H}_2\text{O}} / \nu(\text{Rh–N})$	-	490, 470 / 418
$\nu(\text{Rh–Cl}_{\text{term}}) / \nu(\text{Rh–}\mu\text{–Cl})$	-	340, 332 / 290, 285

В спектре соединения **27** частоты $\nu(\text{OH})$ групп резорциновых фрагментов и молекул воды проявляются совместно широкой полосой в области 3100-3600 см^{-1} ($\sim 3290, 3380, 3430, 3510 \text{ см}^{-1}$) [296]. О вхождении в состав комплекса координационно-связанной воды можно судить по частоте деформационного колебания угла (H–O–H), которая мало зависит от природы металла и обычно проявляется в области 1580-1650 см^{-1} . В спектре соединения **27** колебания $\delta(\text{HOH})$ фиксируются при $\sim 1650 \text{ см}^{-1}$. Присутствие в соединении **27** молекул координационно-связанной воды подтверждает также интенсивный дублет, относящийся к частотам $\nu(\text{Rh–O})_{\text{H}_2\text{O}}$, находящийся в области $\sim 490, 470 \text{ см}^{-1}$ [298].

Родийсодержащий фрагмент в соединении **27** имеет полиядерную структуру. Поэтому в ИКС наблюдаются частоты $\nu(\text{Rh–Cl}_{\text{term}}) \sim 340, 332 \text{ см}^{-1}$ и $\nu(\text{Rh–}\mu\text{–Cl}) \sim 290, 285 \text{ см}^{-1}$ [300, 263, 359]: колебания связей (Rh–Cl_{term}) – в виде дублетной полосы; колебания связей (Rh– μ –Cl) – в виде двух синглетных полос. По данным [259, 353] дублетный характер п.п. $\nu(\text{Rh–Cl}_{\text{term}})$ указывает на цис-расположение терминальных хлорид-ионов по отношению к друг другу в родийсодержащем фрагменте. Это в свою очередь подтверждает экваториальное положение хлорид-ионов по отношению к иону Rh^{III}. Высокая интенсивность п.п. $\nu(\text{Rh–Cl}_{\text{term}})$ по сравнению с п.п. внутрелигандных колебаний в длинноволновой области ИКС предполагает

внешнесферный характер связывания родийсодержащего фрагмента с каликсрезорциновой структурой.

Конформационно-зависимые частоты [$\nu(\text{Ar})$, $\nu(\text{CH})_{\text{CH}}$, $\nu(\text{C}_{\text{Ar}}\text{O})$, $\nu(\text{C}-\text{C})$, $\delta(\text{CH})_{\text{Ar}}$] и [$\delta(\text{CH})_{\text{AR}}$, $\nu(\text{Ar})$, $\nu(\text{COC})$, $\nu(\text{C}-\text{C})$] наблюдаются в ИКС в области 1170–1130 cm^{-1} и 870–820 cm^{-1} в виде триплетной полосы ~1180, 1163, 1140 cm^{-1} и в виде асимметричной широкой полосы 864 cm^{-1} соответственно и практически не изменяются по сравнению с соответствующими им конформационно-зависимыми частотами в лиганде **K[4]P33** (1181, 1157, 1143 cm^{-1} и 846 cm^{-1}), что указывает на сохранение конформационных и конфигурационных характеристик [296]. Эти результаты подтверждены и спектрами ЯМР¹H (см. таблицу 31).

Структурно-химический аспект образования 27 по данным квантовохимических расчетов. По данным элементного анализа в соединении **27** соотношение **Rh: K[4]P33** = 4: 1 и брутто-формула $\{\mathbf{K[4]P33} \cdot [\text{Rh}_4\text{Cl}_{12}(\text{OH}_2)_4]\}$ дает хорошее соответствие со спектральными характеристиками [346].

Для изучения характера взаимодействия между соединениями **1** и **K[4]P33** в **EtOH** квантовохимическими методами исследованы разные варианты координирования. Молекула **EtOH** способна к диссоциации с отщеплением протона, при этом соединение **1** содержит координационную воду. Энергетический эффект реакции образования комплексов в **EtOH** (ΔH_{solV}) рассчитывался по уравнению 18, предполагая диссоциацию кристаллов соединения **1** (в форме **RhCl₃·3H₂O**) с поправкой на энергию кристаллической решётки кристаллического **RhCl₃** (245 ккал/моль или 1024 кДж/моль, E_{tot} – полная энергия частиц, оптимизированных с учётом влияния **EtOH**) [360]:

$$\Delta H_{\text{solV}} = E_{\text{tot}}\{\mathbf{K[4]P33} \cdot [\text{Rh}_4\text{Cl}_{12}(\text{OH}_2)_4]\} - E_{\text{tot}}\{4\text{Rh}^{\text{III}}\} - E_{\text{tot}}\{12\text{Cl}^-\} - \{4\text{H}_2\text{O}\} - E_{\text{tot}}\{\mathbf{K[4]P33}\}, \quad (18).$$

Среди исследованных вариантов *непротонированного K[4]P33* в соединении **27** более энергетически выгодной оказалась структура, содержащая четыре молекулы воды $\{\mathbf{K[4]P33} \cdot [\text{Rh}_4\text{Cl}_{12}(\text{OH}_2)_4]\}$ (рисунок 6б).

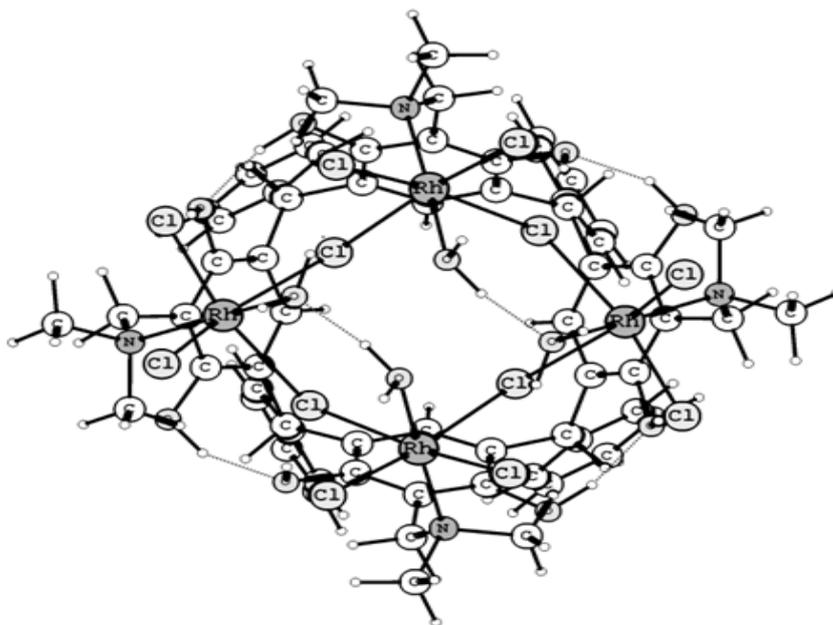


Рисунок 66 – Вид сверху оптимизированной структуры соединения **27** (непротонированная форма)

Расчёты предсказывают также существование соединения с двойными хлоридными мостиками без молекул воды $\{K[4]P33 \cdot [Rh_4Cl_{12}]\}$, однако оно на 485.344 кДж/моль менее устойчиво по сравнению со структурой, представленной на рисунке 66.

Зависимость энергии образования цвиттер-ионных форм в **27** от числа протонированных атомов азота в **K[4]P33** (рисунок 67) указывает, что максимально протонированная форма комплекса в **EtOH** является наиболее термодинамически устойчивой. Поэтому моделировалось протонирование атомов азота ($n = 1 \div 4$) в продукте **27** по уравнению реакции 19:

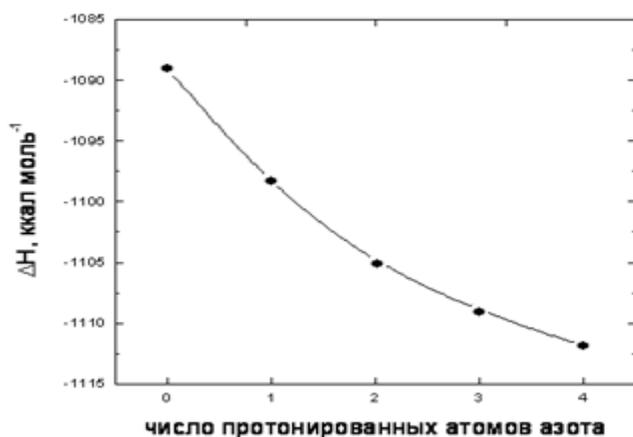
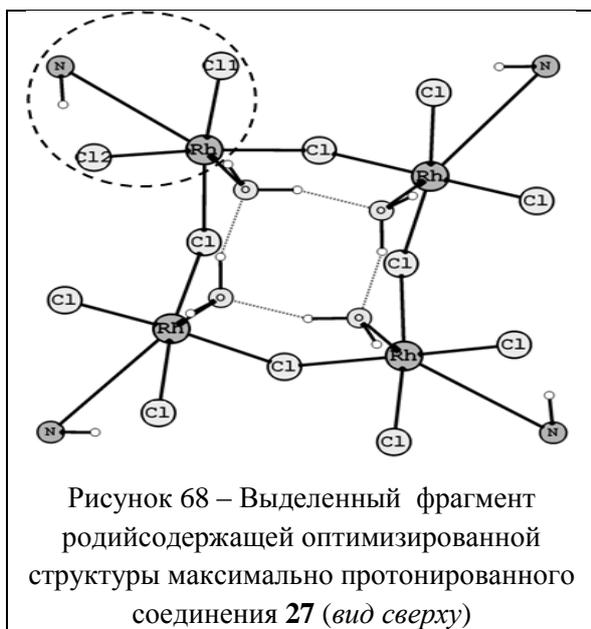


Рисунок 67 – Зависимость энергии образования форм цвиттер-ионов в комплексе **27** от числа протонированных атомов азота в лиганде **K[4]P33**

В модельных расчётах гидратированный протон учитывался в качестве иона гидроксония. Выяснилось, что максимальное протонирование атомов азота (как и в случае цвиттер-иона) является также наиболее энергетически выгодным (рисунок 67). Тепловой эффект процесса (-225.936 кДж/моль). Таким образом, согласно расчётным данным наиболее энергетически стабильной является протонированная

форма каликсрезорциновой структуры в соединении **27** с полиядерной шестикоординационной структурой фрагмента $[Rh_4Cl_{12}(OH_2)_4]$ в координационном полиэдре. Эти выводы не противо-



речат и согласуются с экспериментальными результатами элементного и спектрального методов анализа комплекса **27**.

На рисунке 68 приведен фрагмент родийсодержащей структуры, входящей в состав комплекса **27**, где связи Rh–N и Cl–N в термодинамически стабильной четырёхпротонированной форме комплекса имеют расстояния: $r(\text{Rh}-\text{N}) = 3.775\text{-}3.844\text{\AA}$; $r(\text{Cl1}-\text{N}) = 3.727\text{-}3.769\text{\AA}$; $r(\text{Cl2}-\text{N}) = 3.041\text{-}3.078\text{\AA}$.

Как следует из расчетных данных длин

связей и валентных углов, атомы родия и хлора оказываются равноудаленными от протонированного атома азота, что согласуется с выводами, сделанными в [35, 361, 362], где указывается, что связь между хлором и азотом осуществляется через атом водорода. Расчётные данные также не противоречат данному выводу: $r(\text{Cl2}-\text{H}) = 2.050\text{-}2.106\text{\AA}$; $\angle(\text{Cl2}-\text{H}-\text{N}) = 153.1\text{-}157.5^\circ$.

В таблице 33 представлены рассчитанные для различных модельных форм комплекса **27** длины связей и валентные углы, из которых следует, что по мере протонирования заметно увеличиваются расстояния (Rh–N) и валентные углы (Rh–Cl–Rh); остальные связи при этом меняются незначительно.

Таблица 33 – Длины связей и валентные углы модельных форм соединения **27**

длина связи, Å	Rh–Cl	Rh–Cl*	Rh–O	Rh–N	$\angle(\text{RhClRh})$
Непротонированная форма	2.389-2.433	2.536-2.725	2.110-2.150	2.179-2.197	121.8-125.8
1 цвиттер-ион в тетрамере	2.389-2.465	2.510-2.775	2.108-2.262	2.177-2.207 (3.660**)	123.3-126.5
4 цвиттер-иона в тетрамере	2.406-2.470	2.425-2.508	2.259-2.288	3.590-3.619	129.3-137.4
Протонирован 1 атом азота	2.300-2.448	2.494-2.801	2.111-2.166	2.174-2.193 (3.761**)	123.6-126.1
Протонировано 4 атома азота	2.392-2.412	2.460-2.523	2.135-2.205	3.775-3.844	131.8-148.8

Примечание 1 – мостиковый хлорид-ион*; протонированные атомы азота**

Представленные в таблице 33 данные согласуются, в целом, с известными из литературы примерами, в частности, с супрамолекулярным ансамблем **K[4P]**, декорированным по верхнему ободу кольцом из тетраметаллических хлорокомплексов меди и серебра [363]: для CuCl: $r(\text{Cu}-\text{Cl}) = 2.45\text{-}2.55\text{\AA}$; для AgCl: $r(\text{Ag}-\text{Cl}) = 2.69\text{-}2.76\text{\AA}$. Или с экспериментальными кристаллографическими данными для некоторых анионных хлоридных комплексов кадмия,

цинка и палладия [364, 35]: $r(\text{Cd}-\text{Cl}) = 2.427\text{\AA}$, $r(\text{Zn}-\text{Cl}) = 2.267\text{\AA}$, $r(\text{Pd}-\text{Cl}) = 2.286-2.298\text{\AA}$. Для структур, полученных с помощью теории функционала плотности с оптимизированной геометрией, наблюдается корректная близость к структурам аналогичных типов комплексов $\text{Ag}(\text{I})$, $\text{Au}(\text{I})$ и $\text{Pd}(\text{II})$, для которых получены монокристаллы и которые описаны в ряде сообщений [363, 364] с помощью РСА.

Таким образом, данные физико-химических исследований с учетом квантовохимических расчетов позволяют вывод, что структурная единица **27** имеет вид $\{\text{K}[4]\text{P33}\cdot[\text{Rh}_4\text{Cl}_{12}(\text{OH}_2)_4]\}$. Один из видов оптимизированной структуры **27** (непротонированная форма) по совокупности экспериментальных и расчетных данных представлен ранее на рисунке 66. Строение фрагмента $[\text{Rh}_4\text{Cl}_{12}(\text{OH}_2)_4]$ в соединении **27** (максимально протонированная форма) представлено ранее на рисунке 68. *Комплекс 27 можно охарактеризовать как металлокавитанд (родиакавитанд), образующийся за счет совокупности различных типов взаимодействий.*

Таким образом, при взаимодействиях соединения **1** с аминокаликс[4]резорцином **K[4]P33** в зависимости от свойств растворителя (Me_2CO и EtOH) и многофункциональности лиганда с его способностью к внутри- и межмолекулярному перераспределению электронной плотности формируются разные по составу и строению координационные полиэдры разветвленного типа или в виде металлокавитанда со связями $\text{N}\rightarrow\text{Rh}$. Шестикоординационная конфигурация комплексов родия(III) сохраняется. Одним из основных факторов стабилизации степени окисления родия при образовании соединений является молекула аминокаликсрезорцина, имеющая избыток π -электронной плотности и способствующая согласно данным ЭПР ее частичному переносу на орбитали металлического ядра.

4.4. Реакции диакватетрацетата родия (II) с N(III)-производными каликс[4]резорцина

Участие тетрацетатного кластера $(\text{Rh}^{\text{II}})_2 - [\text{Rh}_2(\text{AcO})_4\cdot\text{H}_2\text{O}]$ (соединение **4**) в реакциях с аминокфункционализированными каликс[4]резорцинами позволяет сравнить зависимость реакций от связей $\text{Rh}-\text{Rh}$, природы аниона и стерического фактора при участии более объемных анионов, чем хлорид-ионы. Реакцией соединений **4** и **K[4]P33** в EtOH и Me_2CO получены продукты $\{\text{K}[4]\text{P33}\cdot 4[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]\cdot 4\text{EtOH}\}$ (**21**) и $\{4\text{Me}_2\text{CO}\cdot\text{K}[4]\text{P33}\cdot 2[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]\}$ (**22**) (рисунок 69) [289, 365, 366]

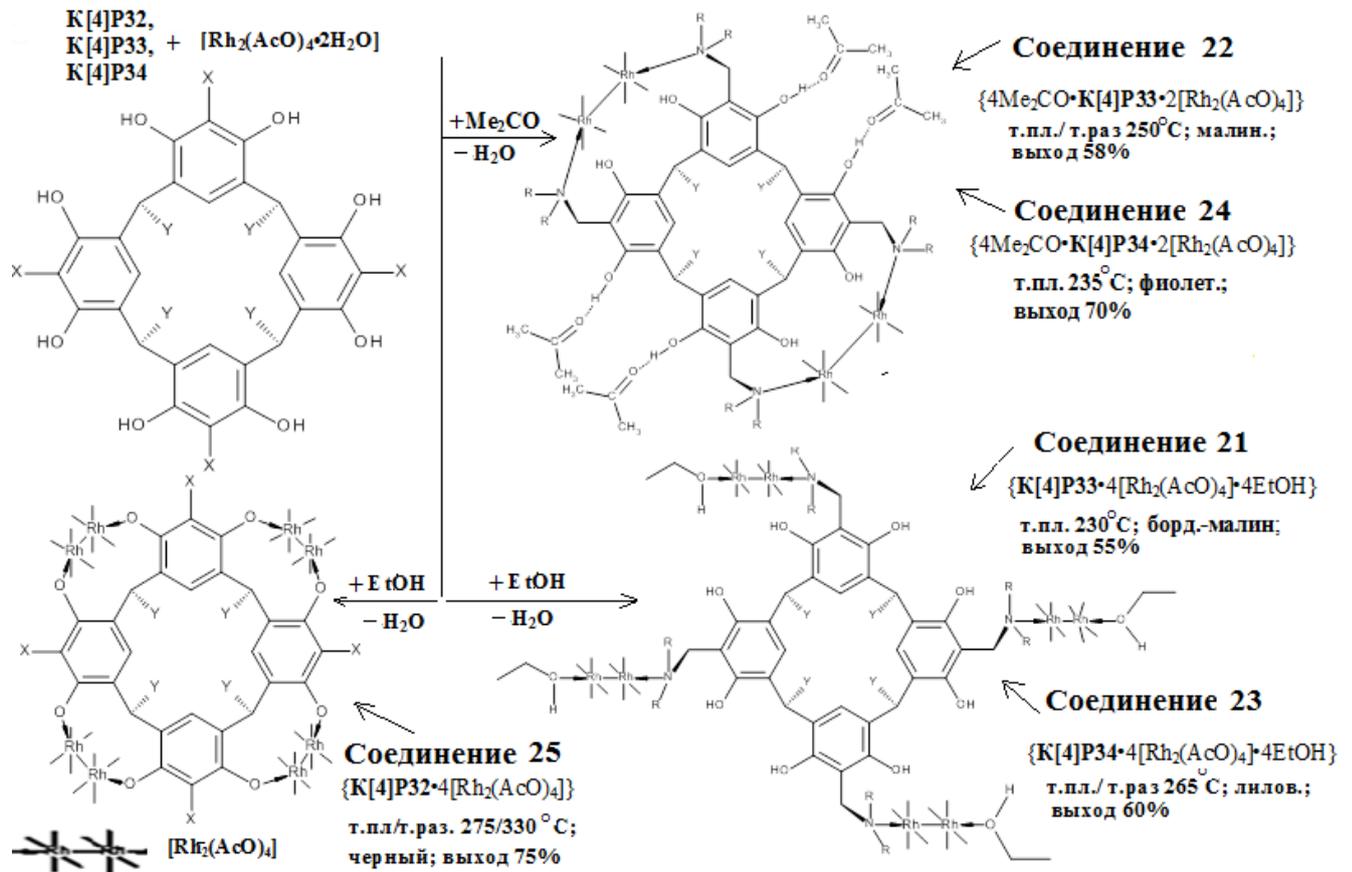


Рисунок 69 – Схема образования продуктов 21-25.

Лиганды (конформация «конус», *trans*-изомер): **K[4]P32** – X = H, Y = R⁴ = Ar–N(Me)₂; **K[4]P33** – X = R⁵ = CH₂–N(Me)₂ и **K[4]P34** – X = R⁶ = CH₂–N(Et)₂, где Y = Ar или Y = Ar–Me

В реакциях помимо свойств растворителя при участиях каликс[4]резорцинов может оказывать влияние положение функциональных групп на *нижнем или верхнем ободке молекулы и длина углеводородного радикала в аминофрагменте*. При использовании объемного кластера диродия (II) эти факторы могут иметь решающее значение при образовании структуры супрамолекулярного комплекса. Поэтому помимо **K[4]P33** использованы лиганды **K[4]P34** и **K[4]P32**. Взаимодействием **4** с **K[4]P34** в EtOH и Me₂CO получены соответственно {**K[4]P34**·4[Rh₂(AcO)₄]·4EtOH} (**23**) и {4Me₂CO·**K[4]P34**·2[Rh₂(AcO)₄] (**24**). Комплекс состава {**K[4]P32**·4[Rh₂(AcO)₄] (**25**) получен при взаимодействии **4** с **K[4]P32** в EtOH [289, 365, 366] (рисунок. 69). В Me₂CO при прочих равных условиях твердофазный продукт комплексообразования не образуется. Одной из причин такого поведения является структурирование раствора **K[4]P32** в Me₂CO вследствие самоорганизации его молекул в надмолекулярные ассоциаты [347].

Изучение строения соединений 21-25 физико-химическими методами. Продукты **21-25** представляют собой высокодисперсные устойчивые соединения. По данным измерений ионной проводимости комплексы **21-25** относятся к соединениям неионного типа, поскольку

значения электропроводности $\chi = 18-20 [(S \cdot cm^{-1}) \cdot 10^{-6}]$ всех продуктов по сравнению с метанолом ($5-8 [(S \cdot cm^{-1}) \cdot 10^{-6}]$), в котором проводились измерения, отличаются незначительно.

Основные физико-химические характеристики продуктов **21-25** представлены в таблицах 34-36, на рисунках 69-87, в главе 2 (стр. 79-81).

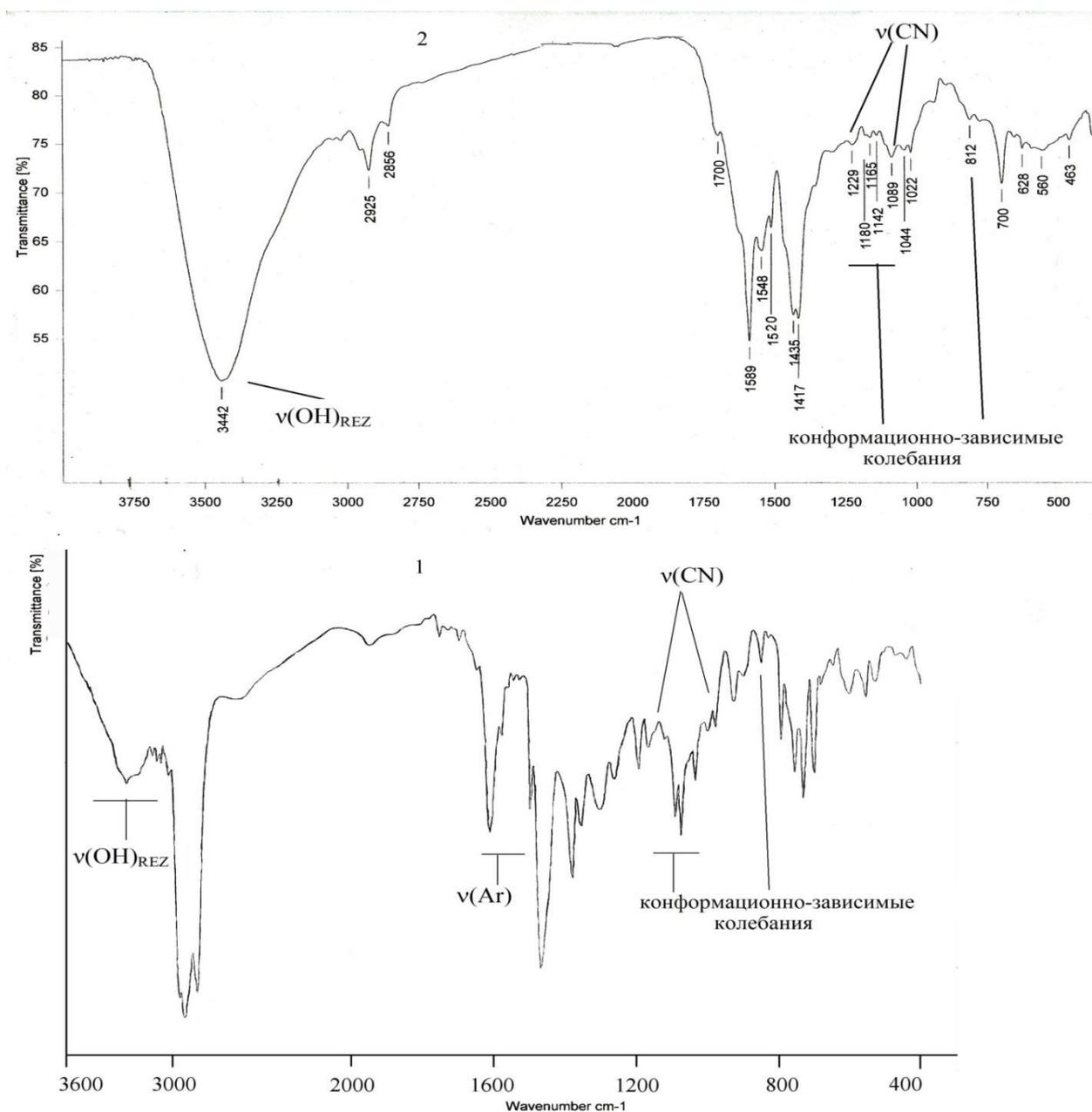
Группы $CH_2N(Me)_2$ в составе лиганда **K[4]P33** и $CH_2N(Et)_2$ в составе лиганда **K[4]P34** соответственно относятся к третичным аминам. Поэтому при образовании связей ионов родия с атомами азота характерные изменения будут заметны в области $1360-900 \text{ см}^{-1}$ ИКС, где проявляются скелетные колебания связей (C–N) [356, 357] (рисунок 70, таблица 34).

Таблица 34 – Основные колебательные частоты в ИКС соединений **21–25**, **K[4]P32–K[4]P34** ($4500-100 \text{ см}^{-1}$; осуш. ваз. масло)

ИК, см^{-1}	$\nu(O-H)_{REZ}$	$\nu(Ar)$	$\nu_{as}(CCO), \nu_s(CCO)/\nu(CN)$	$\nu(Ar), \nu(CH)_{CH}, \nu(C_{Ar}O), \delta(CH)_{Ar}, \nu(CC)/\delta(CH)_{Ar}^{непл}, \nu(Ar), \nu(COC), \nu(CC)$	$\nu_{as}(CH_3)+\delta_{as}(CH_2); \delta(CH); \delta_s(CH_3)+\omega(CH_2), \tau(CH_2)+\delta(CH)+\nu(C-O)$
Область ИК спектра: $4500-800 \text{ см}^{-1}$					
4			1584 (1586), 1450(1429)/-		
K[4]P33	3200-3600,	1608, 1582, 1505	-/1212, 1090	1181, 1157, 1143/846	1464; 1420; 1376, 1350; 1300, 1288.
21	3220-3320ш 3450-3550сл	1589, 1520	1548,1417/ 1190	1181, 1157, 1143/846	1435, 1417, 1250
22	3442, 3450-3580	1589, 1520	1548,1417/ 1229,1089	1180, 1165, 1142/ 812	1435, 1417, 1250
K[4]P34	3250-3600	1608, 1582, 1505	-/1192,948	1185, 1162, 1143 / 846	1464; 1420;1377, 1348; 1304, 1285.
23	3200-3300ш 3450-3580с	1589, 1520	1518,1377/ 948	1186, 1163, 1140/847	1435, 1417, 1250
24	3390,3450 3450-3580	1591, 1515	1545,1419/ 1232, 947	1186, 1160, 1140/825	1435, 1417, 1250
K[4]P32	3581, 3222	1601, 1505.	- /1212, 1090.	1181, 1157, 1143/846.	1456; 1420;1377, 1350; 1300, 1282.
25	3442-3580	1589, 1520	1548,1417/ 1212,1089	1180, 1165, 1142/812	1435, 1417, 1250

Продолжение табл. 34

ИК, см ⁻¹	$[\delta(\text{CCC})_{\text{Ar}}, \delta(\text{CCO})_{\text{Ar}} + \text{rot}(\text{Ar})]; \delta(\text{OCO})_{\text{Ac}};$	$\nu(\text{RhN})/ \nu(\text{RhO})_{\text{REZ}}; \nu(\text{RhO})_{\text{EtO}}$	$\nu_{\text{s}}(\text{RhO})/\nu_{\text{as}}(\text{RhO});$
Область ИК спектра: 800-100 см ⁻¹			
4	703	–	341/372, 386
K[4]P33	632,601,551,	–	–
21	601,551; 704	410/–; 520	347/353, 382;
22	628,560; 700;	412/–; –	344/382;
K[4]P34	632,600,556, 530	–	–
23	601,551;704	415/–; 528	347/357, 386;
24	622,565; 706;	419/–;–	346/385;
K[4]P32	632,601, 551, 532.	–	–
25	628, 560; 700;	–/450;–	344/382;

Рисунок 70 – ИКС соединений **K[4]P33** (1) и **22** (2)

Для третичных аминов в этой области наблюдается по две полосы колебаний: $\nu(\text{CN}) \sim 1212, 1090 \text{ см}^{-1}$ (для лиганда **K[4]P33**) и $\nu(\text{CN}) \sim 1192, 948 \text{ см}^{-1}$ (для лиганда **K[4]P34**). Обнаружено, что в ИКС **22** и **24** высокочастотная п. п. $\nu(\text{C-N})$ смещается в коротковолновую область на 17 см^{-1} (1229 см^{-1}) и 20 см^{-1} (1232 см^{-1}), соответственно, а положение низкочастотной п.п. $\nu(\text{C-N})$ практически не изменяется (рисунки 70-71, таблица 34)

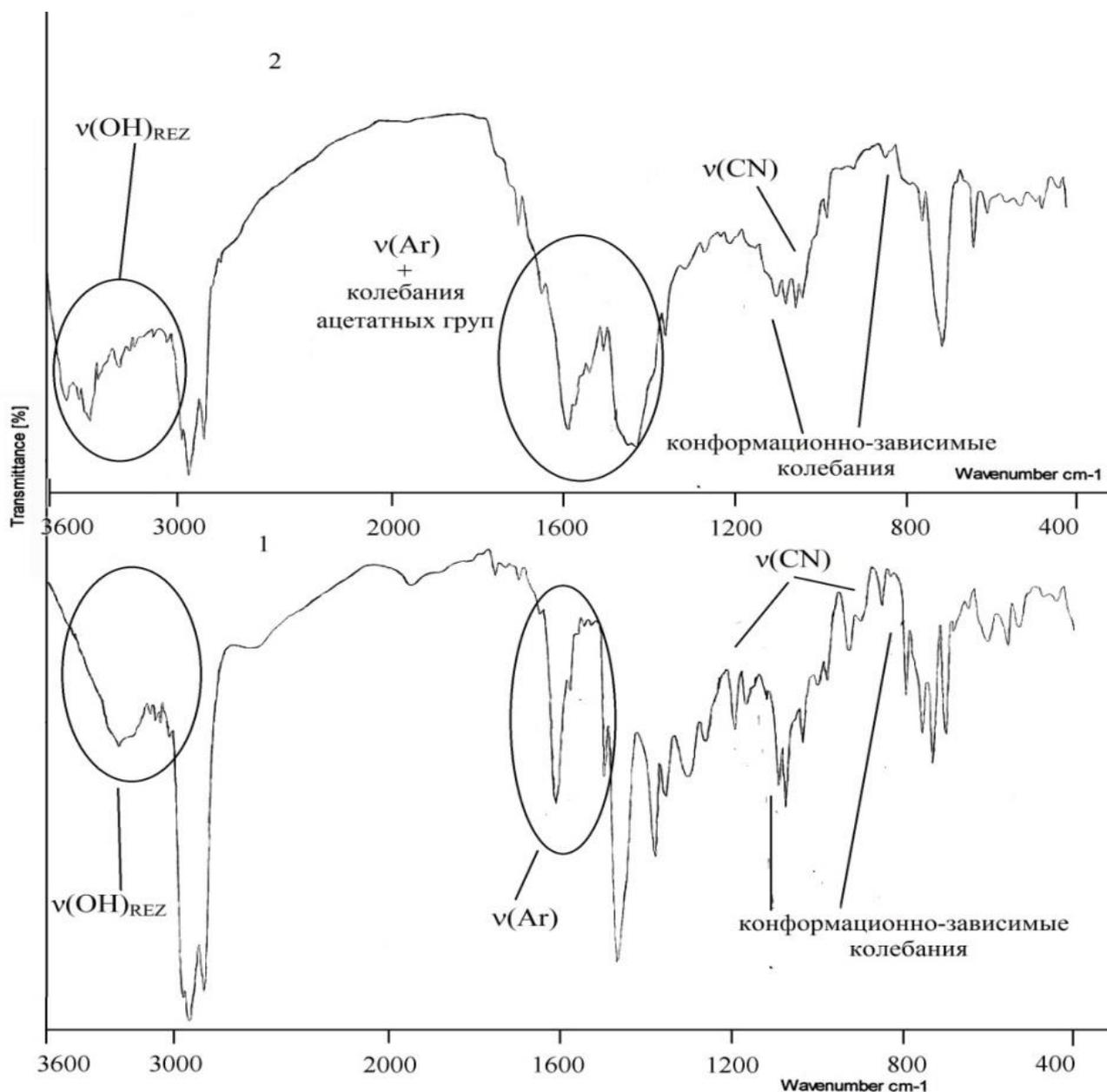
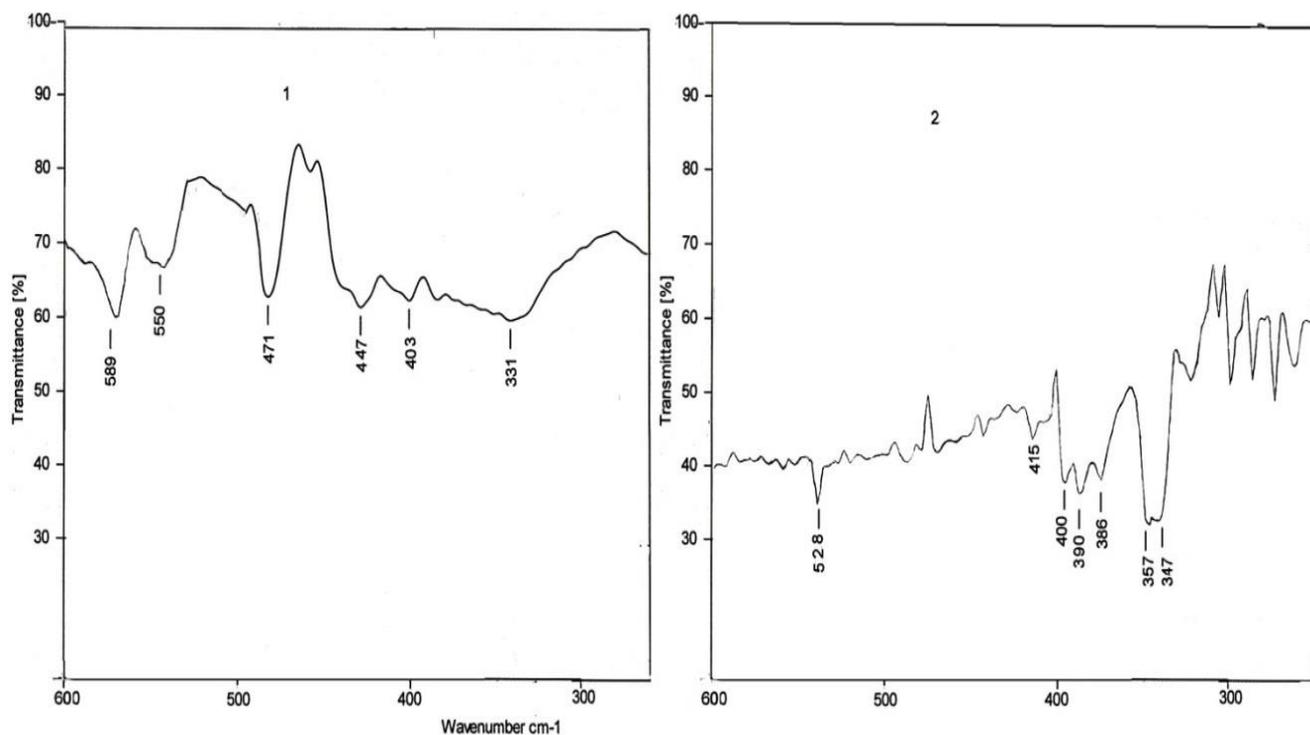
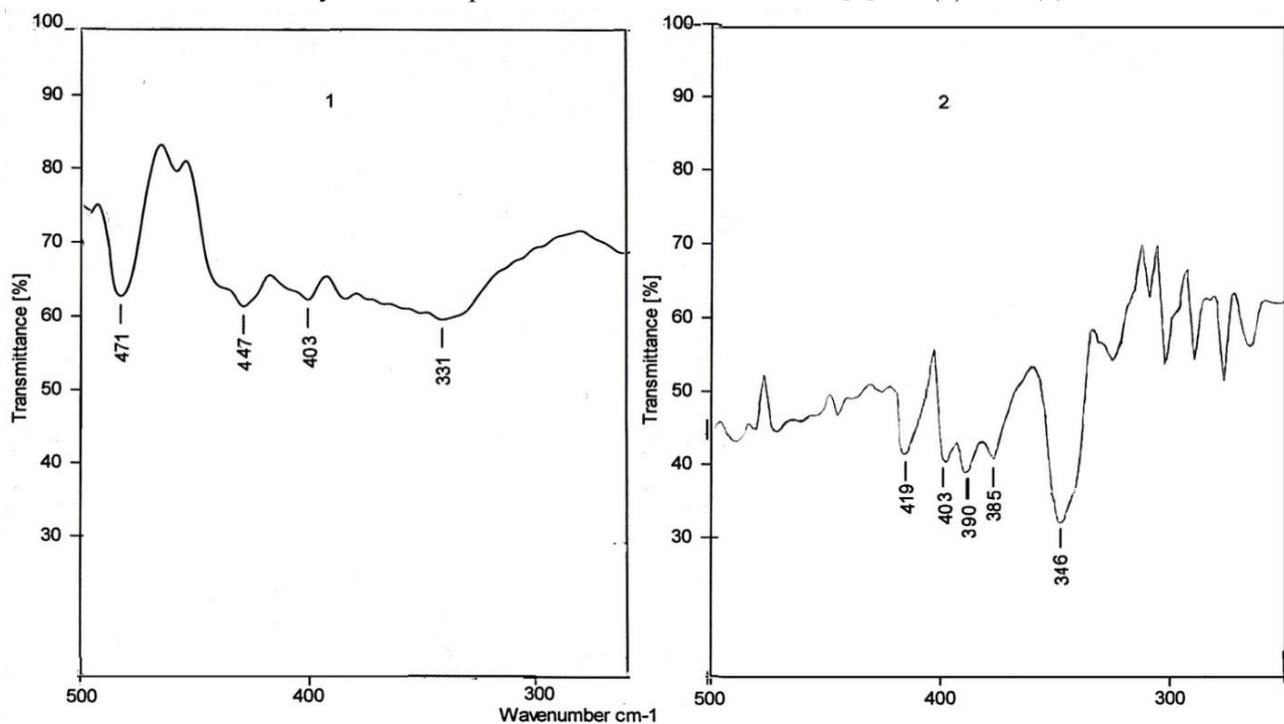


Рисунок 71 – ИКС **K[4]P34** (1) и **23** (2)

Для соединений **21** и **23** в ИКС имеет место исчезновение высокочастотной полосы $\nu(\text{C}-\text{N})$, однако низкочастотная п.п. остается при 1190 см^{-1} и 947 см^{-1} , соответственно (рисунок 71, см. таблицу 34).

Сравнительное изучение ИКС в области $600\text{-}200 \text{ см}^{-1}$ соединений **4**, **21-24**, **K[4]P33–K[4]P34** показали, что реакции протекают с замещением молекул H_2O . (см. таблицу 34а, рисунки 72-74). В ИКС соединения **4** наблюдаются частоты $\nu_s(\text{Rh}-\text{O}) \sim 341 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{as}(\text{Rh}-\text{O}) \sim 372, 386 \text{ см}^{-1}$ [329, 338, 341]. Для соединений **21** и **23** обнаруживается соответственно по две частоты $\nu_{as}(\text{Rh}-\text{O}) \sim 353, 382 \text{ см}^{-1}$ и $352, 386 \text{ см}^{-1}$ вследствие координации к ионам родия по аксиальной оси двух разных лигандов (рисунок 72, см. таблицу 34).

Рисунок 72 – Фрагменты ИКС соединений **K[4]P34** (1) и **23** (2)Рисунок 73 – Фрагменты ИКС соединений **K[4]P34** (1) и **24** (2)

В ИКС соединений **22** и **24** присутствует по одной частоте $\nu_{as}(\text{Rh}-\text{O}) \sim 382 \text{ cm}^{-1}$ и 385 cm^{-1} , соответственно, что объясняется координацией к ионам родия по аксиальной оси одинаковых лигандов (рисунки 73, 74, см. таблицу 34). Частоты $\nu_s(\text{Rh}-\text{O})$ для **21-24** находятся, соответственно, при $\sim 347, 344, 347, 346 \text{ cm}^{-1}$ (рисунки 72-74, см. таблицу 34). ИКС соединений

21-22 незначительно отличаются от ИКС соединений **23-24**. Следовательно, длина этильного радикала в аминогруппе не влияет на частоты в области волновых чисел $600-250\text{ см}^{-1}$.

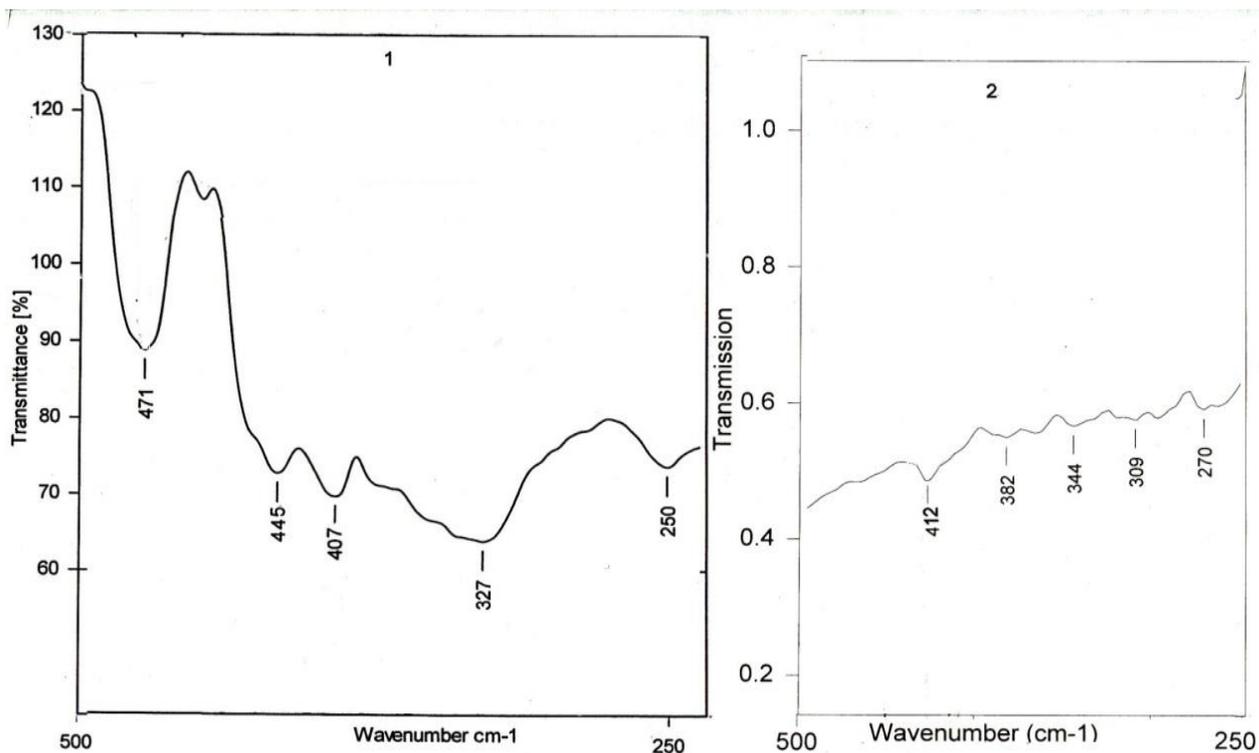


Рисунок 74 – Фрагменты ИКС соединений **K[4]P33** (1) и **22** (2)

В области $600-200\text{ см}^{-1}$ для соединений **21-24** появляются новые полосы, отнесенные к частотам $\nu(\text{Rh}-\text{N})$, соответственно, при $\sim 410, 412, 415, 419\text{ см}^{-1}$ [169, 329, 358] (см. рисунки 72-74, таблицу 34).

В области $600-450\text{ см}^{-1}$, где обычно присутствуют частоты координированных гидроксидов или алкокси-(феноксид)групп, в ИКС соединений **21** и **23** обнаруживаются новые полосы, принадлежащие $\nu(\text{Rh}-\text{O})_{\text{Et}}$ при ~ 520 и 528 см^{-1} , соответственно (см. таблицу 34а, рисунок 72) [259, 300]. Подтверждением образования связей $\text{Rh}-\text{O}_{\text{Et}}$ служит значительное уширение п.п. $\nu(\text{OH})_{\text{REZ}}$ (практически сливаются в одну) в высокочастотной области [22, 304] (см. таблицу 34, рисунок 71).

Группы $\text{Ar}-\text{N}(\text{Me})_2$ в составе **K[4]P32** также относятся к третичным аминам [356, 357]. В ИКС лиганда **K[4]P32** наблюдаются п.п. $\nu(\text{CN}) \sim 1212, 1090\text{ см}^{-1}$ (см. таблицу 34, рисунок 75).

Для продукта **25** смещения п.п. $\nu(\text{C}-\text{N})$ не наблюдается, увеличивается лишь интенсивность, что указывает в большей степени на образование водородных связей (таблица 34, рисунок 75). Одновременно в области $3200-3580\text{ см}^{-1}$, где в ИКС у **K[4]P32** наблюдаются $\nu(\text{OH})_{\text{REZ}}$, возрастает интенсивность п.п. этих колебаний ($3442-3580\text{ см}^{-1}$) и, появляются отдельные интенсивные полосы при $\sim 3580, 3259\text{ см}^{-1}$ [22]. Согласно литературным данным [259], такое положение п.п. указывает на образование связей $(\text{Rez}-\text{O}) \rightarrow$ ион металла.

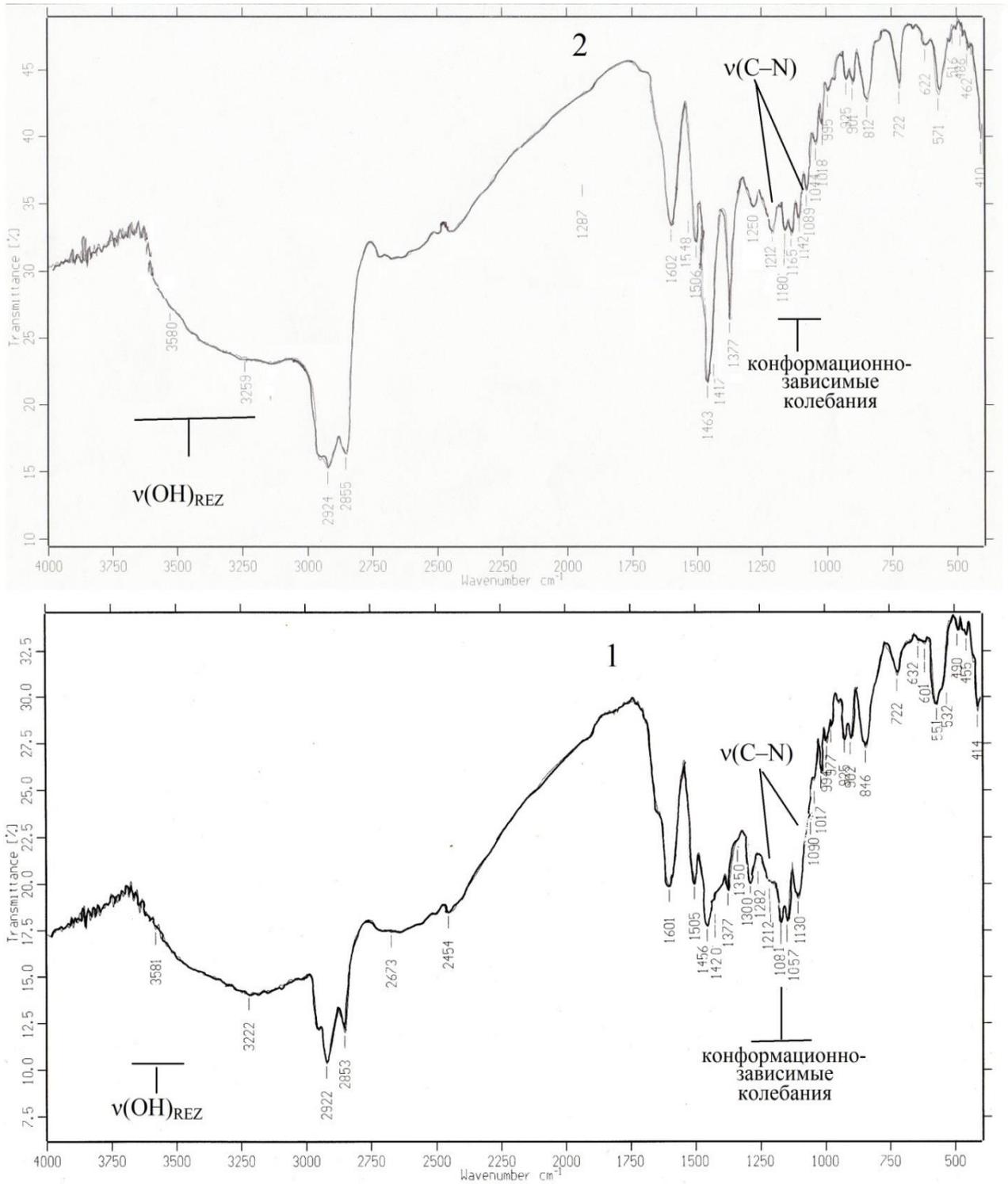


Рисунок 75 – ИКС соединений **K[4]P32** (1) и **25** (2)

В ИКС продукта **25** в области $400\text{--}300\text{ см}^{-1}$ присутствует по одной п.п. $\nu_{\text{as}}(\text{Rh}\text{--}\text{O}) \sim 382\text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{s}}(\text{Rh}\text{--}\text{O}) \sim 344\text{ см}^{-1}$ (рисунок 76, см. таблицу 34). В области $600\text{--}450\text{ см}^{-1}$, где обычно наблюдаются частоты координированных гидроксид- и/или алкокси-(феноксид)групп, в ИКС продукта **25** (рисунок 76, см. таблицу 34) появляется новая широкая интенсивная полоса с

максимумом при $\sim 450 \text{ см}^{-1}$, отнесенная к колебаниям связи Rh–O_{REZ} (полосы внутрелигандных колебаний существенно менее интенсивны).

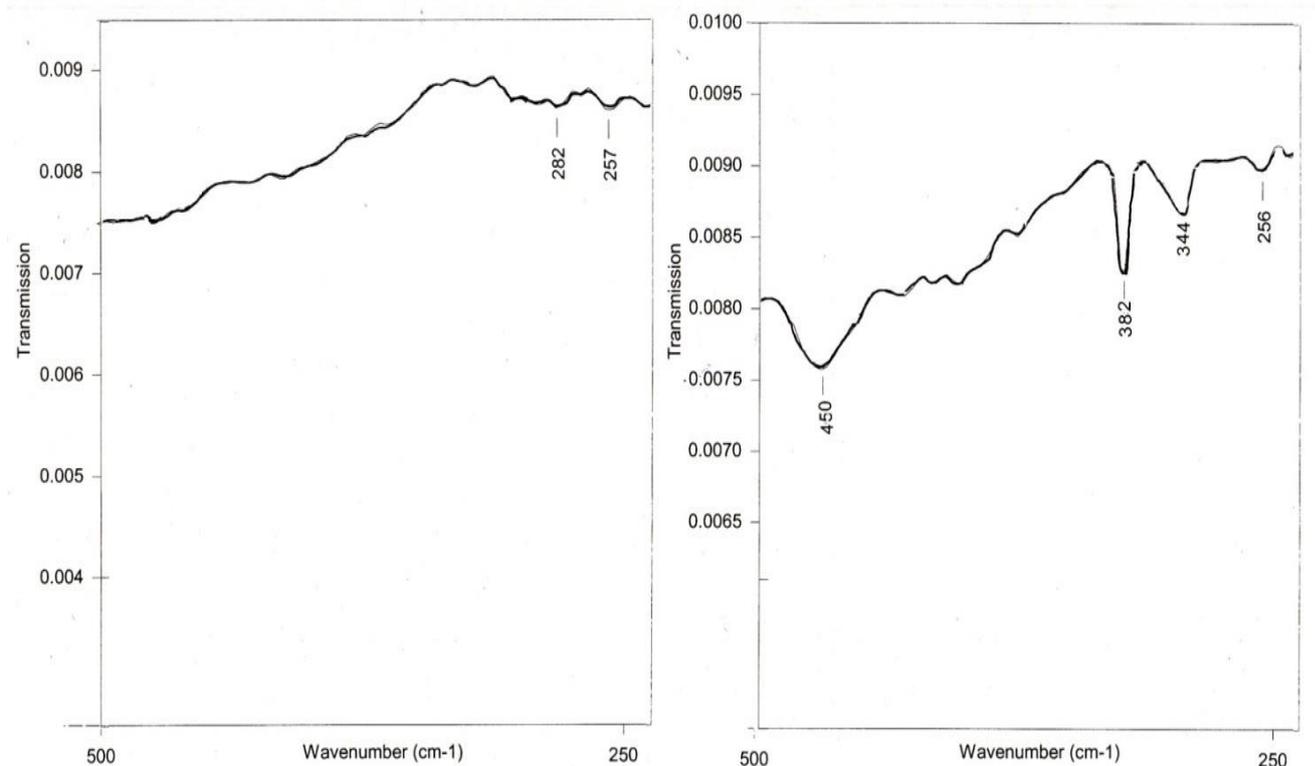


Рисунок 76 – Фрагменты ИКС К[4]P32 (1) и 25 (2)

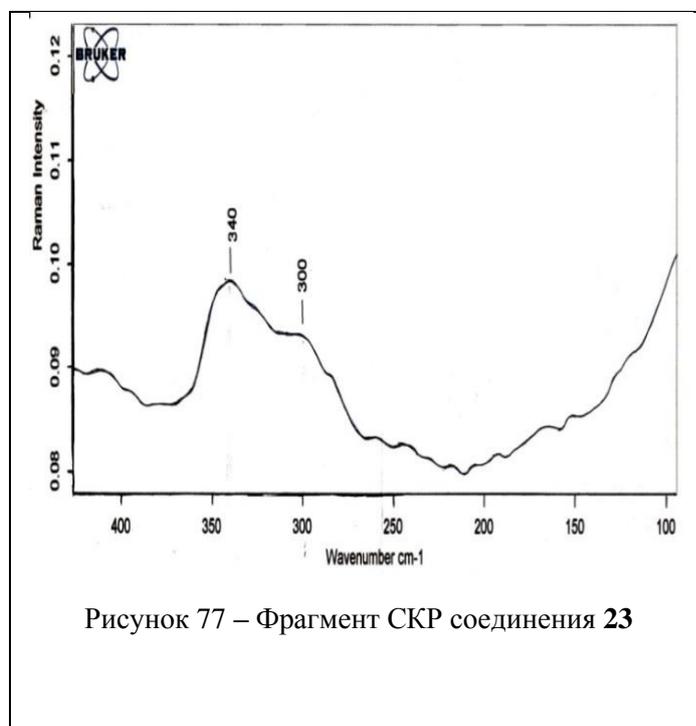


Рисунок 77 – Фрагмент СКР соединения 23

Валентные и деформационные колебания мостиковых ацетатных групп [341, 342] наблюдаются в характерных для них областях: $\nu_{\text{as}}(\text{CCO})$, $\nu_{\text{s}}(\text{CCO})$, $\delta(\text{OCO})_{\text{Ac}} \sim 1584, 1450, 703 \text{ см}^{-1}$ (**4**); $1548, 1417, 704 \text{ см}^{-1}$ (**21**); $1548, 1417, 700 \text{ см}^{-1}$ (**22**); $1518, 1377, 704 \text{ см}^{-1}$ (**23**); $1545, 1419, 706 \text{ см}^{-1}$ (**24**); $1548, 1417, 700 \text{ см}^{-1}$ (**25**) (таблица 34).

В СКР соединений **21–25** в области $300\text{--}100 \text{ см}^{-1}$ (таблица 34) наблюдаются линии средней интенсивности (см^{-1}): **21** – 303, 342; **22** – 300, 350; **23** – 300, 340; **24** – 302, 348; **25** – 305, 345. В качестве примера приведен СКР соединения **23** в области $450\text{--}100 \text{ см}^{-1}$ (рисунок 77). Именно в этом интервале волновых чисел, согласно экспериментальным данным [329, 338–341] и расчетам [343], находятся частоты $\nu(\text{Rh}\text{--}\text{Rh})$ колебаний одинарной связи в комплексах $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$ с ацетатными

мостиками. Таким образом, в совокупности данные по ИКС и СКР указывают на сохранение в соединениях **21-25** связей Rh–Rh и мостиковых ацетатных групп. Из вышеизложенных результатов следует, что в дальней, средней и ближней областях ИКС комплексов **21-25** наблюдается смещение основных характеристических частот и перераспределение их интенсивностей по сравнению со спектрами макроциклических лигандов **K[4]P33**, **K[4]P34**, **K[4]P32**, указывающее на изменение длин связей и валентных углов из за комплексообразования.

Конформационно-зависимые частоты [$\nu(\text{Ar})$, $\nu(\text{CH})_{\text{CH}}$, $\nu(\text{C}_{\text{Ar}}\text{O})$, $\delta(\text{CH})_{\text{Ar}}$, $\nu(\text{CC})$] наблюдаются в ИКС в интервале 1170-1130 cm^{-1} в виде триплетных полос (1181, 1157, 1143 cm^{-1} ; 1180, 1165, 1142 cm^{-1} ; 1186, 1163, 1140 cm^{-1} ; 1186, 1160, 1140 cm^{-1} , соответственно, для комплексов **21**, **22**, **23**, **24**) и [$\delta(\text{CH})_{\text{Ar}}^{\text{непл}}$, $\nu(\text{Ar})$, $\nu(\text{COC})$, $\nu(\text{C-C})$] в области 870-820 cm^{-1} – в виде асимметричной широкой полосы (846, 812, 847, 825 cm^{-1} , соответственно, для **21**, **22**, **23**, **24**) и практически не изменяются по сравнению с соответствующими им конформационно-зависимыми частотами в лигандах **K[4]P33** (1181, 1157, 1143 cm^{-1} и 846 cm^{-1}) и **K[4]P34** (1185, 1162, 1143 cm^{-1} и 846 cm^{-1}) [296]. Результаты указывает на конформационную и конфигурационную стабильность каликсрезорциновой матрицы в **21**, **22**, **23**, **24** (см. таблицу 34, рисунки 70-71).

Аналогичный вывод можно сделать для **25** на основании неизменного положения конформационно-зависимых частот в его ИКС (1180, 1165, 1142 cm^{-1} и 812 cm^{-1}) и ИКС КР32 (1181, 1157, 1143 cm^{-1} и 846 cm^{-1}): для конформера «конус» и «гссс»-изомера **K[4]P32** и комплекса **25** в интервале 1170-1130 cm^{-1} наблюдаются триплет, в области 870-820 cm^{-1} – асимметричная широкая полоса [296] (см. таблицу 34, рисунок 75). Для наглядности, представлен ИКС, где показана разница в спектральных положениях конформационно-зависимых частот по данным [296] (рисунок 78).

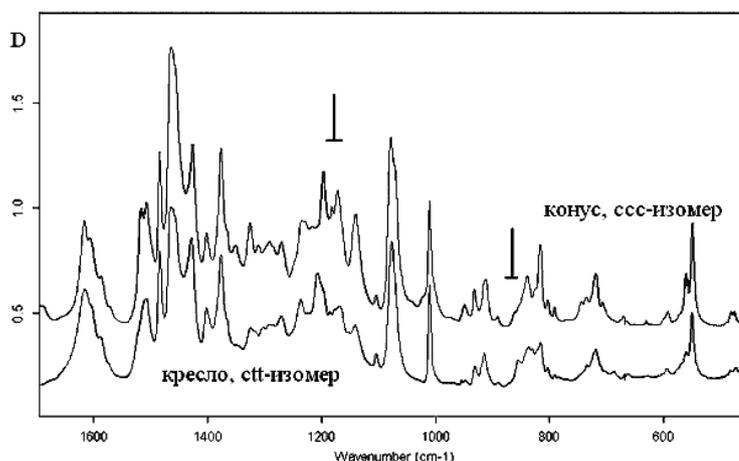


Рисунок 78 – Фрагменты ИКС *rccc*- и *rctt*- изомеров **K[4]P** [296]

Дополнительно подтверждают стабильность калексрезорциновой матрицы спектры ЯМР¹H. В соединениях **21-25** область нахождения сигналов конформационно-зависимых протонов и их количество практически не меняется, а происходит лишь незначительный сдвиг либо уширение сигналов конформационно-зависимых протонов из-за вхождения металлического ядра [209] (таблица 35).

Таблица 35 – Аналитические характеристики продуктов **21–25**

№, раст-тель	χ , (S·cm ⁻¹)·10 ⁻⁶ (MeOH: 5-8); ЭПР: диамагн./ парамагн.; СКР, см ⁻¹ : ν (Rh-Rh).	ЭСП (MeOH, ДМСО): λ_{\max} , нм; l=1см; $\nu_{\text{кюв}}$ =3мл; C=10 ⁻³ -10 ⁻⁴ М
		ЯМР ¹ H (ДМСО-d ₆ / CHCl ₃ -d): δ , м.д. (только конформ-зависим.).
K[4]P33	диамагнитный.	230, 245, 280, 300 (n→π*, π→π*, тетр.); 320, 350, 370 (ПЗ); 5.92 (с, 4H, <u>CH</u>); 6.23 (с, 4H, м-CH _{аром} , C ₆ H ₂)
21, EtOH	20; диамагнитный; ~ 303, 342.	235, 270, 290 { n→π*, π→π*, тетр. }; 310, 340, 385 (ПЗ) 475 [π*(Rh ₂)→σ*(RhO), σ*(RhN)]; 505 [π*(Rh ₂)→σ*(Rh ₂)]; 5.9-6.7 {(уш.с. 4H, <u>CH</u>), (уш.с., 4H, м-CH _{аром} , C ₆ H ₂)}
22, Me₂CO	18; диамагнитный; ~ 300, 350.	233, 275, 290 { n→π*, π→π*, тетр. }; 310, 340, 385 (ПЗ); 435, 460, 485 [π*(Rh ₂)→σ*(RhO), σ*(RhN)]; 560, 570, 580 [π*(Rh ₂)→σ*(Rh ₂)]; 5.9-6.7 {(уш.с. 4H, <u>CH</u>), (уш.с. 4H, м-CH _{аром} , C ₆ H ₂)}
K[4]P34	Диамагнитный	230, 245, 280, 300 (n→π*, π→π*, тетр.); 320, 350, 370 (ПЗ); 5.72 с (4H, <u>CH</u>); 6.22 с (4H, м-CH _{аром} , C ₆ H ₂)
23, EtOH	20; парамагнитный; ~ 300, 340.	235, 255, 270, 290 (n→π*, π→π*, тетр.); 310, 340, 385 (ПЗ); 470 [π*(Rh ₂)→σ*(RhO), σ*(RhN)]; 500 [π*(Rh ₂)→σ*(Rh ₂)]. 5.7-6.6 {(уш.с. 4H, <u>CH</u>), (уш.с. 4H, м-CH _{аром} , C ₆ H ₂)}
24, Me₂CO	18; диамагнитный; ~ 302, 348.	235, 255, 270, 290 (n→π*, π→π*, тетр.); 310, 340, 385 (ПЗ) 440, 455, 470 [π*(Rh ₂)→σ*(RhO), σ*(RhN)]; 550, 570, 585 [π*(Rh ₂)→σ*(Rh ₂)]. 5.7-6.6 {(уш.с. 4H, <u>CH</u>), (уш.с. 4H, м-CH _{аром} , C ₆ H ₂)}
K[4]P32	диамагнитный;	230, 260, 275, 298 (n→π*, π→π*, тетр.); 351, 395 (ПЗ), 448 5.7 с (4H, <u>CH</u>), 6.2 с (4H, м-CH _{аром} , C ₆ H ₂), 6.4 с (4H, о-CH _{аром} , C ₆ H ₂)
25, EtOH	19; диамагнитный; ~ 305, 345.	230, 245, 288, 295 (n→π*, π→π*, тетр.); 363, 398 (ПЗ); 470 [π*(Rh ₂)→δ*(RhO)]; 535, 500 [π*(Rh ₂)→σ*(Rh ₂)]; 5.9-6.7 {(уш.с. 4H, <u>CH</u>), (уш.с. 4H, м-CH _{аром} , C ₆ H ₂), (уш.с. 4H, о-CH _{аром} , C ₆ H ₂)}

Примечание 1 – Отнесение переходов в ЭСП на основе [129, 233, 323, 329, 294, 357, 367]

Переходы электронов в УФ и видимой областях ЭСП обусловлены изменениями в электронном состоянии веществ и, следовательно, могут дать информацию о степени окисления иона родия. В соединении **4** переносу заряда с ионов родия на аксиальные лиганды соответствуют п.п. в ближней УФ при λ_{\max} ~250 нм [357, 294]. В соединениях **21–25** они замаскированы п.п. (π→π*) переходов лигандов в области 200-300 нм.

В ЭСП соединений **21-24** в видимой области наблюдаются **п.п.**, соответствующие переходам $\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{Rh}_2)$ и $\{\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{RhO}), \sigma^*(\text{RhN})\}$ [318, 319, 361] (рисунок. 79, таблица 35). Для последнего перехода отнесение нельзя считать однозначным: его можно отнести к связям ионов родия с атомами кислорода мостиковых ацетатных групп либо с атомом кислорода молекул EtOH, входящих в состав комплексов, и атомами азота аминоалкильных групп лигандов. Наличие **п.п.** в ЭСП при 475, 505 нм (для **21**), 435, 460, 480, 560, 570, 580 нм (для **22**), 470, 500 нм (для **23**), 440, 455, 470, 555, 576, 585 нм (для **24**) указывает на сохранение степени окисления ионов родия при комплексообразовании с образованием шестикоординированной структуры для каждого из атомов родия [129а, 329].

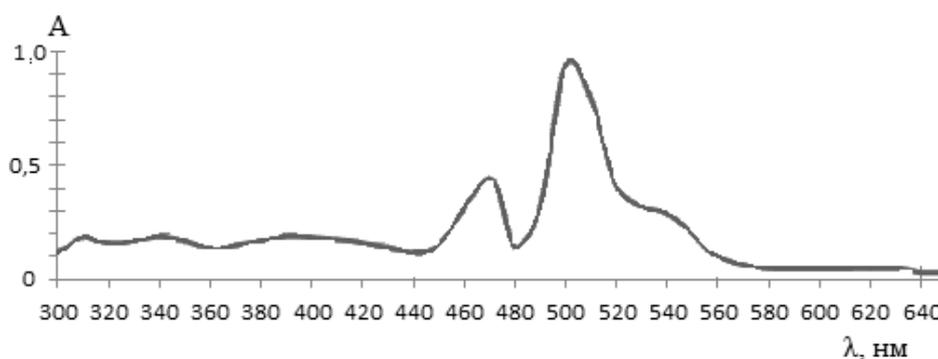
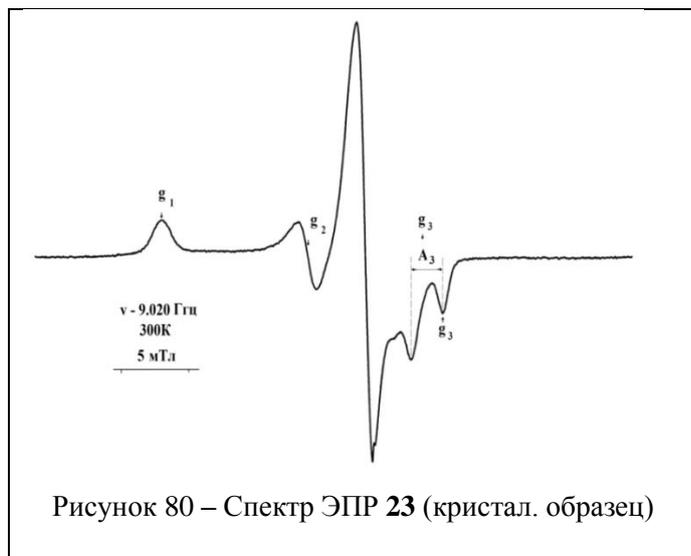


Рисунок 79 – ЭСП соединения **23** (в MeOH)

Комплексы **22** и **24** являются менее симметричными, что выражается в большем количестве полос поглощения. Не исключено, что на характер ЭСП влияют водородные связи, образующиеся между молекулами Me_2CO и гидроксигруппами резорцинольных фрагментов. В отличие от **EtOH** молекулы Me_2CO образуют с молекулами каликрезорцинов как «эндо», так и «экзокомплексы», и поэтому выявить локализацию молекул Me_2CO затруднительно [42].

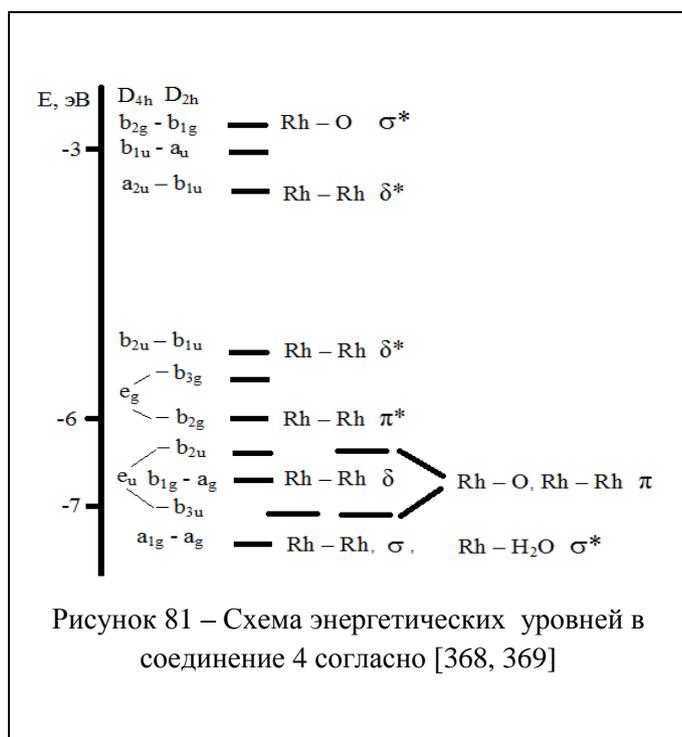


В ЭСП соединения **25** также присутствуют **п.п.**, характерные для биядерных комплексов $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$: переходы $[\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \delta^*(\text{RhO})] \sim 470$ нм, $[\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{Rh}_2)] \sim 500, 535$ нм.

Спектроскопия ЭПР. Дополнительную информацию о строении выделенных комплексов $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$ может дать спектроскопия ЭПР. Соединения **21-22, 24-25** диамагнитные. В спектре ЭПР продукта

23 (рисунок 80) присутствует сигнал резорцид-радикала с $g = 2.0038$ и шириной 12 Э [20] и сигнал родиевого комплекса с $g_1=2.105$, $g_2=2.031$, $g_3=1.974$ ($\langle g \rangle = 2.037$, $A_3=24$ Э – константа СТС от атомов родия). В комплексе **23** наблюдается ромбическое искажение координационного полиэдра ($g_1, g_2 > 2$, $g_3 < 2$). Согласно ряду источников [327-333] в мономерных комплексах Rh^{II} и в димерных катион-радикальных системах $(Rh^{II})_2$ с аксиальным искажением координационного полиэдра g -фактор имеет большее значение. Следовательно, *мономерный комплекс Rh^{II} и катион-радикал $(Rh^{II})_2$ в изучаемой нами реакции не образуется.* Кроме того, спектральные характеристики (ИКС, СКР, ЭСП) указывают на присутствие связи Rh–O в ацетатных группах, и отсутствие частицы (O_2^-) со связью O–O, а также на сохранение связей Rh–Rh.

Для объяснения наблюдаемых экспериментальных фактов отметим, что для соединения **23** значение $\langle g \rangle = 2.037$ приближено к чисто спиновым. Величина СТС ($A_3=24$ Э) незначительна и указывает на существенный вклад орбиталей лиганда в орбиталь неспаренного электрона, что указывает на частичный перенос электронной плотности с металла на лиганд. Каликс[4]резорцины относятся к π -системам и для стабилизации часто образуют анион-радикалы типа *резорцид-радикалов*: $(Rez^\bullet)^-$ или аналогично $(O^- - Ar - O^\bullet)$.



В то же время аминифункционализированные по верхнему ободу **K[4]P** существуют в растворе **EtOH** (в чем проводился синтез **23**) в форме к цвиттер-иона [346], которая облегчает процессы одно- или двухэлектронного переноса и стабилизацию продуктов электронного переноса [20]. По данным [368, 369] электронная структура соединения **4** такова, что связывающие σ , π , δ и разрыхляющие δ^* , π^* молекулярные орбитали, отвечающие взаимодействию Rh–Rh, заполнены $[\sigma^2 \pi^4 \delta^2 \delta^{*2} \pi^{*4}]$, за исключением $4a_{2u} (\sigma^*)$ (рисунок 81).

Очевидно, при кристаллизации происходит перенос зарядов лиганда **K[4]P34** на вакантные орбитали ($4a_{2u}$) молекул соединения **4**. В результате анион-радикальная система лиганда **K[4]P34** стабилизирует биядерный фрагмент $Rh^{II}-Rh^{II}$ и образует с ним комплекс **23**. В ряде работ [329, 370] высказывается мнение о стабилизации промежуточных состояний окисления ионов родия за счет анион-радикальной системы макроциклов. Причем, для комплекса **21**

подобный эффект не наблюдается и проявляется только в комплексе **23**, что может объясняться большей стерической загруженностью, создаваемой метилendiэтиламиновыми группами в **K[4]P34** и приводящей в результате к образованию в EtOH более устойчивого цвиттер-иона.

Исследование методом дериватографии соединений 21–25. Дериватографические исследования позволили оценить индивидуальность и устойчивость продуктов **21–25**. Температуры плавления **21–25** более низкие (табл. 36) по сравнению с т. разл. $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]$ (305°C) [357], что указывает на его внешнесферное расположение по отношению к каликсрезорциновой матрице в соединениях **21–25**. Наиболее устойчивым является комплекс **25**, не содержащий в своем составе молекул растворителя и имеющий структурную формулу в виде молекулы-кавитанда. Дериватограмма, типичная для продуктов **21–25**, представлена на рисунке А.28 Приложения А.

Таблица 36 – Термическая устойчивость соединений **21–25**, **4**

№	лиганд, растворитель	Т пл, °С лиганда	Брутто-формула Комплекса	т. пл, °С комплекса	∑ потеря массы; найд./выч. (%):
21	K33 , EtOH	~225	{ K33 ·4 $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]$ ·4EtOH}	230	~64.95/65.81
23	K34 , EtOH	~230	{ K34 ·4 $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]$ ·4EtOH}	265	~66.45/67.06
22	K33 , Me ₂ CO	~225	{ K33 ·2 $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]$ ·4Me ₂ CO}	250	~77.11/77.32
24	K34 , Me ₂ CO	~230	{ K34 ·2 $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]$ ·4Me ₂ CO}	235	~76.78/77.40
25	K32 , EtOH	~211	{ K32 ·4 $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]$ }	275	~65.00/62.76
4	L = H₂O	~105	$[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4 \cdot 2\text{L}]$	*305 (т. разл.)	-

Из зависимостей TG/DTA/DTG следует, что при подъеме температуры первоначально наблюдаются протяженные, предваряющие плавление участки с постепенной потерей массы, указывающие на большое число ММВС [22, 25, 284] и позволяющие заключить, что фрагменты $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]$ располагаются внешнесферно по отношению к каликсрезорциновой матрице [167]. Вследствие сильного транс-влияния связи Rh–Rh, в первую очередь разрушаются внешнесферные связи фрагмента $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]$ с аксиальными лигандами (молекулами **KP**), а затем разлагается фрагмент $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]$ с элиминированием легколетучих компонентов разложения.

Молекулы **K[4]P** являются конформационно стабильными и жесткими структурами. Размер π-полости, как и расстояние между гидроксигруппами двух резорцинольных групп таковы, что могут быть предорганизованы к взаимодействиям по аксиальной координате с атомами родия в кластере $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$. Так, расстояние между ароматическими кольцами на нижнем ободе молекул **K[4]P** находится в пределах 6–8Å [371], расстояние между ядрами родия в соединении **4** ~ 2.45Å [169]. Структурные возможности макроциклов позволяют регулировать пространственную структуру так, что, межъядерное расстояние Rh–Rh в комплексах, где в

качестве аксиальных лигандов выступают макроциклические лиганды, может колебаться в широких пределах (от 2.59 до 2.94 Å), как и длины связей ионов родия с аксиальными макролигандами [169].

4.5. Анализ результатов исследования

Таким образом, при взаимодействиях соединения **1** с PO- и N(III)-производными каликс[4]резорцинов — тетраарилдиэтоксифосфорилфункционализированным **K[4]P31** и тетраметилендиметиламинофункционализированным **K[4]P33**, в зависимости от свойств растворителя (Me_2CO и EtOH) и многофункциональности каликс[4]резорциновой матрицы с ее способностью к внутри- и межмолекулярному перераспределению электронной плотности формируются разные по составу и строению координационные полиэдры.

В присутствии **K[4]P31** образуются координационные полиэдры капсульного или разветвленного типа соответственно со связями $\text{O}_{\text{Rez}} \rightarrow \text{Rh}$ (комплекс **15**) или $(\text{P}-\text{O}) \rightarrow \text{Rh}$ (комплекс **16**) в зависимости от используемого растворителя. В соединениях **15**, **16** наблюдается шестикоординационная конфигурация комплексов Rh^{III} .

В среде Me_2CO в присутствие соединения **1** во время реакции происходят внутрисферные превращения **K[4]P31** вследствие кислотного гидролиза радикалов нижнего обода $\text{Ar}-\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$ в $\text{Ar}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})(\text{OEt})$; последние более склонны к образованию ММВС и/или ВМВС между собой. В результате формируется лиганд **K[4]P31'**, содержащий радикалы $\text{Ar}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})(\text{OEt})$ на нижнем ободе молекулы и резорцид-радикал $(\text{Rez}^\bullet)^-$ на верхнем ободе молекулы. В итоге в комплексе **15** координационный полиэдр сформирован в виде тетраядерной симметричной парамагнитной структуры капсульного типа за счет взаимодействий двух молекул **K[4]P31'** с четырьмя тетрахлоорокомплексами Rh^{III} по связям $\text{O}_{\text{Rez}} \rightarrow \text{Rh}$ (рисунок 48). Близкого типа инкапсулированные структуры, образуемые с помощью связей «ион металла–лиганд», представлены в [372].

В среде EtOH внутрисферных превращений лиганда не наблюдается и продукт взаимодействия соединений **1** и **K[4]P31** представляет собой биядерный симметричный диамагнитный комплекс **16**, образующий разветвленную структуру через фосфорильные группы за счет связей $(\text{P}-\text{O}) \rightarrow \text{Rh}$ с фрагментами ди-(μ -хлоро)-тетрахлородиродий(III) его общей полимерной цепи внутри полостей каликсрезорциновых матриц (рисунок 48). Очевидно, структура **16** менее термоустойчива ($t_{\text{пл}}=150^\circ\text{C}$), чем структура капсульного типа **15** ($t_{\text{пл}}=195^\circ\text{C}$).

В присутствии **K[4]P33** образуются координационные полиэдры разветвленного типа (комплекс **26**) или в виде металлокавитанда (комплекс **27**) в зависимости от используемого растворителя со связями $\text{N} \rightarrow \text{Rh}$. В продукте **27** наблюдается шестикоординационная

конфигурация комплекса Rh^{III} . В соединении **26** наблюдается пятикоординационная конфигурация комплекса Rh^{III} .

Соединение **26** (рисунок 58), образуемое в среде Me_2CO при взаимодействиях соединений **1** и **K[4]P33**, и характеризуется как симметричный тетраядерный парамагнитный комплекс, образованный с помощью аминогрупп каликсрезорциновой матрицы за счет связей $\text{N}\rightarrow\text{Rh}$ с фрагментами дихлоропероксородия(III); при этом доказано образование частиц вида $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{O}_2^-)]$ в составе координационных полиэдров.

В этанольной среде при взаимодействиях соединений **1** и **K[4]P33** образуется соединение **27** (рисунки 66, 68), которое формируется в виде симметричного тетраядерного диамагнитного металлокавитанда (родиакавитанда), образуемого через аминогруппы каликс[4]резорцина за счет взаимодействий $\text{N}\rightarrow\text{Rh}$ с фрагментами (μ -хлоро)-тетракис-акватетрахлорородий(III).

Зависимость формируемых соединений от растворителя наблюдается и в реакциях с соединением **4**. При этом наблюдается сохранение кластера $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]$ с формированием шестикоординационной конфигурации для каждого из ионов родидия(II). В координационных полиэдрах кластеры $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]$ связаны с каликсрезорциновой матрицей через кислород фосфорильной группы или азот аминогруппы межмолекулярно либо внутримолекулярно. Координация фрагментов $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]$ осуществляется по различным донорным центрам лигандов, что зависит от совокупности факторов, таких, как свойства растворителей и состояние лигандов в растворителях, *расположение функциональных групп по отношению к плоскости молекулы каликс[4]резорцина*, т.е. стерических и химических возможностей функциональных групп.

По совокупности физико-химических характеристик в координационном полиэдре комплекса **17** (выделен из Me_2CO) два фрагмента $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]$ располагаются вне полостей каликсрезорциновых матриц и связывают два лиганда (рисунок 56). Так, продукт **17** плавится с разложением (235°C), что объясняется внешнесферным расположением фрагментов $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ по отношению к каликсрезорциновой матрице.

Согласно совокупности физико-химических характеристик в координационном полиэдре комплекса **18** (выделен из **EtOH**) фрагмент $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]$ располагаются внутри полостей каликсрезорциновых матриц, образуя разветвленную цепь через диэтоксифосфорильные группы за счет связей $(\text{P}-\text{O})\rightarrow\text{Rh}$ (рис. 56). Для продукта **18** наблюдается разница между т.пл (200°C) и т. разл. (275°C), что косвенно указывает на внутрисферное расположение по отношению к каликсрезорциновой матрице фрагментов $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$.

Соединения **22**, **24** (рисунок 69), выделенные в среде Me_2CO , при взаимодействиях соединения **4** с **KP33** или **KP34**, являются внешнесферными симметричными тетраядерными диамагнитными комплексами, в которых координационные полиэдры сформированы за счет

связей $N \rightarrow Rh$ между аминогруппами каликс[4]резорцина и двумя фрагментами $[Rh_2(AsO)_4]$; при этом четыре молекулы Me_2CO также ассоциированы с четырьмя гидроксигруппами каликс[4]резорцина.

В соединениях **21**, **23** (рисунок 69), выделенных в среде **EtOH**, координационные полиэдры схожи по наличию связей $N \rightarrow Rh$ с комплексами **22**, **24**, но отличаются наличием молекул **EtOH**, связанных с четырьмя фрагментами $[Rh_2(AsO)_4]$.

Замена в аминогруппах радикала **Me** на **Et** не влияет на характер координации и состав: комплексы **23** и **24** аналогичны по составу и строению соответственно комплексам **21** и **22**. Соединения **21** и **23** являются внешнесферными симметричными октоядерными комплексами; при этом комплекс **23** является парамагнитным. Твердый продукт **25** выделен в среде **EtOH**. Соединение **25** (рисунок 69) сформировано в виде октоядерного симметричного металлокавитанда (родиакавитанда): каждый из четырех фрагментов $[Rh_2(AsO)_4]$ связан с донорными атомами кислорода двух соседних резорциновых групп за счет образования связей $O \rightarrow Rh$.

Одной из причин разного состава и строения соединений **15–25** является разные свойства растворителей: Me_2CO в отличие от **EtOH** образует с молекулами каликс[4]резорцинов как «эндокомплексы», так и «экзокомплексы» [41, 42].

Поэтому в процессе образования продуктов внутренняя полость лигандов в растворе может ассоциирована с молекулами Me_2CO и недоступна для комплексообразования. Однако молекулы Me_2CO могут не входить в состав конечного продукта, т.к. растворитель имеет низкую температуру кипения и в процессе выделения и сушки вещества испаряется.

При этом следует отметить, что одним из основных факторов стабилизации степени окисления родия в комплексных соединениях при их образовании является каликсрезорциновая матрица, имеющая избыток π -электронной плотности и способствующая согласно данным ЭПР ее частичному переносу на орбитали металлического ядра либо образование и фиксацию пероксид-иона (радикала). Очевидно, низкоспиновая шестикоординационная конфигурация Rh^{III} или шестикоординационная структура ацетатного кластера $(Rh^{II})_2$ термодинамически более стабильна.

ГЛАВА 5. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА СОСТАВА ПРОДУКТОВ В РЕАКЦИЯХ СОЕДИНЕНИЙ РОДИЯ(III) И ДИРОДИЯ(II) С ФОСФОРИЛ-И АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

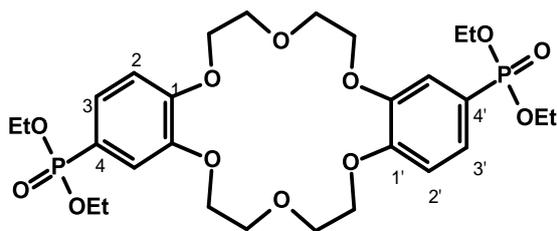
В фосфорилсодержащем **DBCR** фосфорильные группы будут составлять конкуренцию эфирным и анизольным атомам кислорода краун-кольца, поскольку фосфорильная группа ($\equiv\text{P}=\text{O}$) легко поляризуется и обладает высокой координирующей способностью [309, 310]. Пример реакции комплексообразования ионов переходных (Co^{2+}) и щелочных металлов с производным **DB18CR6**, содержащим по две дифенилфосфинилметильные группы в каждом из фениленовых экзоциклических фрагментов, представлен в [87]. Кроме того связи (P–C) затрудняют окислительную деструкцию лигандов, что может позволить выделить продукты реакции в виде комплексов родия (III) или диродия (II) в твердом виде.

Атом азота образует разные по электронным и структурным характеристикам азотсодержащие системы. Так, в аминогруппе наличие НЭП на атоме азота обуславливает ее донорные свойства. Донорные свойства аминов по отношению к протону и ионам металлов симбатны [166]. Вследствие этого значительное влияние на состав продуктов реакции оказывают свойства растворителя. Кроме того, аминогруппы, введенные в состав **DBCR**, будут создавать конкуренцию системе эфирных и анизольных атомов кислорода краун-кольца. Арильные группы в **DBCR** вследствие сопряжения с аминогруппой будут значительно уменьшать основность последней и усиливать ее мягкую функцию.

В определенных условиях нитрогруппа может составить конкуренцию эфирным донорным центрам. Однако атомы кислорода в нитрогруппе имеют НЭП с низкой энергией гибридных орбиталей, преимущественно s-характера, и поэтому являются слабыми σ -донорами. Сопряжение с бензольным кольцом будет способствовать смещению дополнительной электронной плотности на кислород и, следовательно, усилению ее жесткости [106].

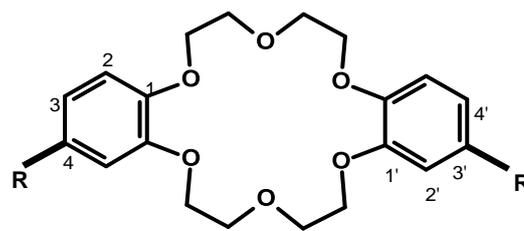
Основным объектом исследования служило соединение **1**. В качестве дополнительного объекта исследования для сравнения зависимости реакции от связей Rh–Rh, природы аниона и стерического фактора при участии более объемных анионов, чем хлорид-ионы, служил ацетатный кластера $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$ – соединение **4**.

В главе 4 исследована реакционная способность соединений **1** и **4** по отношению к производным **K[4]P**, функционализированным PO- и N(III)-содержащими фрагментами. Для сравнения поведения соединений **1** и **4** в реакциях с полифункциональными лигандами с разным уровнем организации молекул использовались фосфорил- и азотсодержащие производные **DB18CR6** (рисунки 82, 83).



CR5

Рисунок 82 – Структурная формула *транс*-4,4'-бис(диэтоксифосфорил)бифенил-18-краун-6 или **CR5**



CR6, CR7

Рисунок 83 – Структурные формулы *цис*-4,3'-бис(динитро)бифенил-18-краун-6 или **CR6** (R = нитрогруппа [NO₂]); *цис*-4,3'-бис(диамино)бифенил-18-краун-6 или **CR7** (R = аминогруппа NH₂)

В реакциях задействованы лиганды: производное **DB18CR6** с экзоциклическими диэтоксифосфорильными фрагментами, введенными в симметрично расположенные фениленовые группы – *транс*-4,4'-бис(диэтоксифосфорил)бифенил-18-краун-6 (**CR5**) [210] (рисунок 82); производное **DB18CR6** с экзоциклическими динитрофрагментами, введенными в симметрично расположенные фениленовые группы – *цис*-4,3'-бис(динитро)бифенил-18-краун-6 (**CR6**) [15] (рисунок 83); производное **DB18CR6** с экзоциклическими диаминофрагментами, введенными в симметрично расположенные фениленовые группы – *цис*-4,3'-бис(диамино)бифенил-18-краун-6 (**CR7**) [15] (рисунок 83).

5.1. Реакции аква трихлорида родия(III) с *транс*-4,4'-бис(диэтоксифосфорил)бифенил-18-краун-6

Изучение реакций между **1** и **CR5** показало, что в образовании и выделении комплексов определяющую роль играют растворитель и соотношение реагентов [289, 373]. Условия получения стабильного продукта **19** приведены в таблице 37 (глава 2, стр. 78-79).

Таблица 37 – Изучение взаимодействий соединений **1** и **CR5** в зависимости от варьируемого параметра (EtOH: ДП = 24.55, μ = 1.68; CHCl₃: ДП = 4.72, μ = 1.15)

Соотношение исходных веществ; состав растворителя	Лиганд CR5 : цвет белый, т. пл. 90° С Результат
1 : CR5 =1:2; 2:2; 2:1; EtOH или CHCl₃ .	Продукт не образуется
1 : CR5 = 2:1, 2:2; EtOH + CHCl₃ .	Трудноразделимая сложная смесь продуктов
1 : CR5 = 1:2; EtOH + CHCl₃	{[RhCl ₄ (OH ₂)]·(H ₃ O ⁺) ₂ (CR5)}·[RhCl ₄ (OH ₂)] _n – (19): темно-коричневый цвет; т. пл. 226° С, выход 0.1г (~43.5%). Растворим в Me ₂ CO.

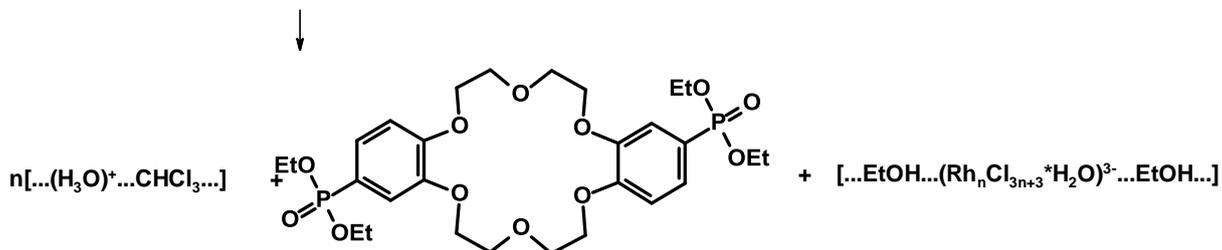
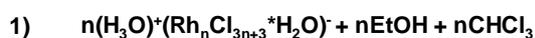
Схема образования и выделения продукта **19** хорошо согласуется с критериями образования комплексов **CR**, являющихся полифункциональными системами.

Реакции образования комплекса 19. В твердом виде **1** имеет состав {(H₃O)⁺·[Rh_nCl_{3n+3}·H₂O]}: является кислотой и содержит частицы гидроксония [124, 125].

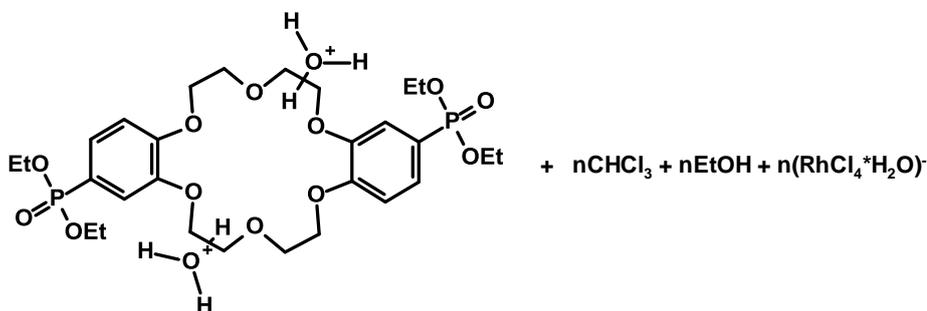
Этанольная среда подавляет процессы гидролиза, протекающие в водных, слабокислых и нейтральных средах с образованием гидрокомплексов [119]:



И следовательно частица гидроксония сохраняется и присутствует в реакционной среде. Для спиртов специфические взаимодействия с **CR** не характерны [70], поскольку термодинамически не выгодны. Но для CHCl_3 специфические взаимодействия с эфирными атомами кислорода молекул **CR** наблюдаются: подобные комплексы зафиксированы в растворах с помощью ИКС. Совместное использование апротонного и протонного растворителей с разной ДП и полярностью μ можно сравнить с процессом экстракции (рисунок 84). Протекание реакции происходит следующим путем:



2)



3)

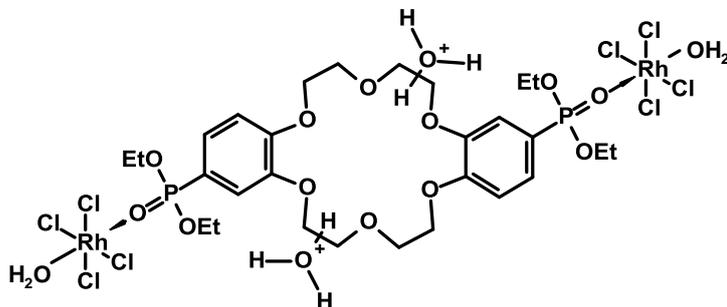


Рисунок 84 – Предполагаемая схема образования продукта **19** и структурная формула **19**

Комментарий к схеме рисунка 84:

1). CHCl_3 взаимодействует с **CR5** и препятствует его разрушению и макроциклизации образующихся частиц. Одновременно EtOH , обладающий более высокой сольватирующей

способностью по отношению к **CR5** (по сравнению с CHCl_3 , но не взаимодействующий специфически с его с молекулами, разделяет катионную и анионную части в **1** — $\{(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot [\text{Rh}_n\text{Cl}_{3n+3} \cdot \text{H}_2\text{O}]\}$, выделяя и фиксируя частицы $(\text{H}_3\text{O})^+$ в виде сольватов с CHCl_3 . В то же время EtOH может сольватировать и катионы, и анионы [126]. Поэтому конкурируя с CHCl_3 , он будет взаимодействовать с анионной частью **1** — анионами $[\text{Rh}_n\text{Cl}_{3n+3} \cdot \text{H}_2\text{O}]^-$.

2) Наличие **CR5** с предорганизованными по отношению к кислотным протонам атомами кислорода позволяет зафиксировать ионы $(\text{H}_3\text{O})^+$ в виде его комплекса с ним. EtOH , сольватирующий $[\text{Rh}_n\text{Cl}_{3n+3} \cdot \text{H}_2\text{O}]^-$, способствует их разрушению.

3) Поэтому анионы $[\text{Rh}_n\text{Cl}_{3n+3} \cdot \text{H}_2\text{O}]^-$ в виде мономерного хлорокомплекса Rh^{III} образует связи с кислородом фосфорильной группы, обладающим большей предорганизованностью по отношению к ионам Rh^{III} — к промежуточным кислотам согласно теории жестких и мягких кислот и оснований [106]. В свою очередь, совместное действие EtOH и CHCl_3 не позволяет разрушить молекулы **CR5** и фиксирует ионы $(\text{H}_3\text{O})^+$ в виде комплекса с **CR5**.

Изучение строения соединения 19 физико-химическими методами. Наличие в составе комплекса **19** хлорокомплексов Rh^{III} подтверждается интенсивным поглощением ($\lambda_{\text{max}} \sim 530, 510, 470, 450, 430$ нм) в видимой области ЭСП. Напротив, для сильно восстановленных хлорокомплексов Rh^{I} (d-d) — переходы обычно маскируются переносом заряда и не наблюдаются [129a] (рисунок 85, таблица 38).

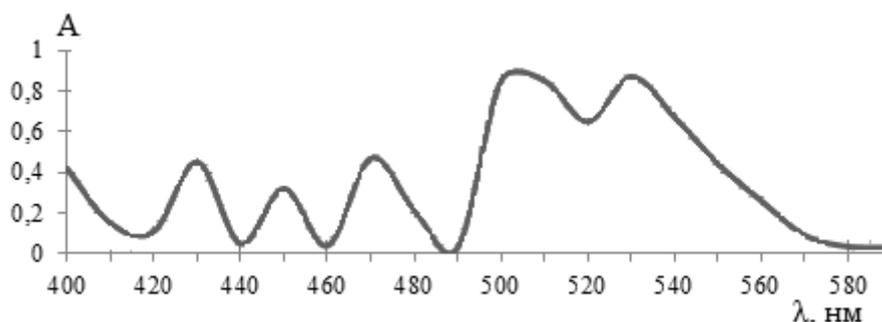


Рисунок 85 – ЭСП соединения **19** в интервале 400–600 нм (в Me_2CO или MeOH)

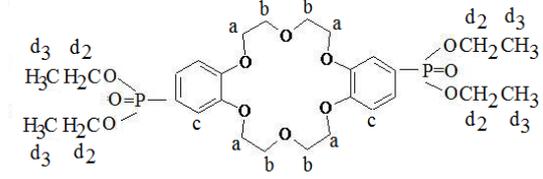
Таким образом, исследования ЭСП в видимой области указывает на то, что степень окисления иона родия в соединении **19** сохраняется. Однако в металлоорганических комплексах степень окисления имеет формальный признак и поэтому определение степени окисления металла не имеет смысла в виду особой, в данном случае, макроциклической природы лиганда.

На образование комплекса молекулой **CR5** в ЭСП также указывает расщепление полосы бензольного поглощения, которая в **19** наблюдается соответственно при $\lambda_{\text{max}} \sim 278, 285$ нм, а в **CR5** при $\lambda_{\text{max}} \sim 276$ нм [16].

Из представленных в таблице 38 данных по исследованию электропроводности растворов **19** следует, что он относится к соединениям ионного типа.

Исследование соединения **19** с помощью спектроскопии ЯМР¹H. По данным [243] смещение сигналов, их расщепление или удвоение в спектрах ЯМР¹H комплексов макроциклических лигандов и, в частности, **CR** является одним из признаков комплексообразования (таблица 38). Отнесение сигналов в изученных спектрах ЯМР¹H продукта **19** проделано на основании совокупных данных ЯМР¹H- и ЯМР¹H(³¹P)-спектроскопии. В качестве примера спектра ЯМР¹H для области $\delta_{\text{H}} = [0-7]$ м.д. приведен спектр ЯМР¹H соединения **19** (рисунок А.29 Приложения А).

Таблица 38 – Спектрально-аналитические характеристики соединений **CR5** и **19**

соединение	χ , μS , (Me ₂ CO – 4.7)	ЯМР ¹ H: δ , м.д. (эталон – TMC); растворитель для 19 – Me ₂ CO-d ₆ ; для CR5 – CHCl ₃ -d  сигналы протонов	ЯМР ³¹ P: δ_{P} ; * $\Delta\delta_{\text{P}}$; м.д.; ² J _{POrH} , Гц.	ЭСП, λ_{max} , нм ^{**} : ($\pi \rightarrow \pi^*$)-переход ПЗ – перенос заряда; (d-d) – переход; растворители – Me ₂ CO и MeOH [374]
19	52	<u>d₃ – CH₃-групп:</u> 0.86-0.89 м (5H, –OCH ₂ CH ₃), 1.209 -1.27 м (5H, –OCH ₂ CH ₃), 1.632-1.634 д (2H, –OCH ₂ CH ₃); <u>d₂+a – CH₂-групп:</u> 3.45-3.74 м (8H, –OCH ₂ CH ₃ ; 4H, –OCH ₂); <u>a+b – CH₂-групп:</u> 4.19-4.21 т (3H, –OCH ₂); 4.04-4.06 т (3H, –OCH ₂); 2.87 с (H, –OCH ₂); 2.46-2.44 м (4H, –OCH ₂); 2.18 с (H, –OCH ₂); <u>c – ArH:</u> 6.6-6.9 м (6H, ArH); <u>(H₃O)⁺:</u> 10.87 уш. с (6H, H ₃ O ⁺);	14.79; –4.85; –;	($\pi \rightarrow \pi^*$), ПЗ, (d-d): 276, 283, 430, 450, 470, 510, 530. <u>Для соединения 1:</u> ПЗМЛ, (d-d): 225, 250, 375, 410, 440, 470, 510, 530.
CR5	–	<u>d₃ – CH₃-групп:</u> 1.09 т (12H, –OCH ₂ CH ₃); <u>d₂+a+b – CH₂-групп:</u> 3.69 м (8H, –OCH ₂ CH ₃); 3.75 м (8H, –OCH ₂); 3.89 м (8H, –OCH ₂); <u>c – ArH:</u> 6.98 д, 7.25 д, 7.40 д (6H, ArH)	19.64; –; 110.26;	($\pi \rightarrow \pi^*$): 276

Примечание 1 – $\Delta\delta_{\text{P}} = \delta_{\text{P}}(\text{K}) - \delta_{\text{P}}(\text{CR5})$: разница в химических сдвигах комплекса **19** (K) и лиганда **CR5**.

Примечание 2 – Отнесение переходов в ЭСП дано на основе [16, 124, 125, 129а, 130, 241, 294, 323]

Изменение формы сигналов при подавлении расщепления на фосфоре позволяет выделить сигналы, соответствующие различным протонам в **CR5**. Количество сигналов в спектре ЯМР¹H соединений, их химические сдвиги, относительная интенсивность и мультиплетность подтверждают, что при координации на металлическом ядре структура **CR5** в комплексах не изменяется по сравнению с свободным **CR5**.

В спектрах ЯМР¹H соединения **19** фиксируется заметное изменение вида (удвоение и мультиплетность) сигналов, принадлежащих арильным (ArH) протонам («с» в таблице 38). Наибольшие сдвиги и расщепление претерпевают сигналы, принадлежащие протонам СН₃-групп (d₃) и СН₂-групп (d₂) фрагментов {P(O)(OCH₂CH₃)₂}, а также СН₂-групп (а) краун-эфирного цикла:

1). Сигналы, принадлежащие протонам СН₃-групп (d₃) фрагментов {P(O)(OCH₂CH₃)₂}, расщепляются.

2). Сигналы, принадлежащие протонам СН₂-групп (а) краун-эфирного цикла, расщепляются. Часть из них фиксируется совместно с сигналами, принадлежащими протонам СН₂-групп (d₂) фрагментов {P(O)(OCH₂CH₃)₂} в виде мультиплетной полосы.

3). Сигналы протонов, принадлежащие СН₂-группам (b) краун-эфирного цикла, также расщепляются и фиксируются совместно с сигналами, которые принадлежат протонам СН₂-групп (а) краун-эфирного цикла.

Таким образом, различия в сдвигах и расщепление сигналов, принадлежащих протонам в СН₂-группах краун-эфирного цикла (а, b), а также в СН₂-группах (d₂) и СН₃-группах (d₃) фрагментов {P(O)(OCH₂CH₃)₂}, указывают на образование связей этими фрагментами с различными комплексообразующими частицами [243].

Природа специфических взаимодействий **CR** с молекулами, содержащими связи O–H, объясняется образованием сложной системы водородных связей либо электростатическим взаимодействием, а в некоторых случаях совокупностью этих двух типов взаимодействий, что отчетливо определяется по характерным изменениям в ЯМР¹H или в ИКС [71, 79, 80]. В частности, в спектрах ЯМР¹H соединения **19** наблюдаются сигналы, характерные для комплексов частиц (H₃O)⁺ с **CR5** (таблица 38).

Исследование соединения 19 с помощью спектроскопии ЯМР³¹P указывает на участие кислорода обеих фосфорильных групп в координации с образованием связей одного типа (P=O→Rh) и симметричное строение комплекса **19** подтверждено данными спектров ЯМР³¹P. В комплексе **19** относительно сигнала резонанса ³¹P лиганда (19.64 м.д.) наблюдается один сильнополюсный координационный сдвиг Δδ_P = – 4.85 м.д. (таблица 38, рис. А.30 Приложения А), указывающий на изменения в экранировании ядер фосфора вследствие взаимодействия ионов родия с кислородом фосфорильной группы. Сравнивая экспериментальные данные с работами, в которых изучены спектры ЯМР³¹P различных фосфорсодержащих соединений либо фосфорсодержащих соединений родия [186, 322, 375-379], напрашивается вывод, что величина координационного сдвига в комплексе **19** соответствует образованию мономерных комплексов Rh^{III}.

Лиганд **CR5** содержит разные по электродонорной способности и геометрической структуре координирующие группы: – эфирные, анизольные и фосфорильные. Поэтому основными аналитическими полосами при исследовании соединения **19** методами колебательной спектроскопии являются п.п., связанные с колебаниями этих групп и их окружения [246, 268, 270, 271, 316, 318, 320] (таблица. 39, рисунки А.31-А.33 Приложения А).

1). ИКС этиленгликолевых звеньев и фосфорсодержащих групп. В области 1200-1100см⁻¹ в ИКС лиганда **CR5** наблюдается мультиплетная п.п., связанная с $\nu_{as}(\text{COC}) \sim 1119, 1110 \text{ см}^{-1}$. Две различные п.п. $\nu_{as}(\text{COC})$ указывают на конформационную неоднородность (OCH₂CH₂)-звеньев, образующих краун-эфирный цикл в **CR5**. Согласно [286] в бензокраунсодержащих соединениях для TGT-конформации (OCH₂CH₂)-звеньев $\nu_{as}(\text{COC}) = 1100 \pm 10 \text{ см}^{-1}$, для TGG-конформации – $\nu_{as}(\text{COC}) = 1120-1130 \text{ см}^{-1}$, для TGS-конформации – $\nu_{as}(\text{COC}) = 1110-1120 \text{ см}^{-1}$. В ИКС соединения **19** колебания $\nu_{as}(\text{COC})$ фиксируются в виде асимметричных п.п. с основным поглощением $\sim 1126 \text{ см}^{-1}$. Уменьшение количества п.п. $\nu_{as}(\text{COC})$ указывает на конформационные изменения в (OCH₂CH₂)-звеньях и является признаком комплексообразования.

Таблица 39 – Основные колебательные частоты (см⁻¹) в **CR5** и **19** в ИКС (осуш. ваз. масло)

Отнесение	соединение CR5	соединение 19
$\nu_1(\text{H}_3\text{O})^+ + \nu_2(\text{H}_3\text{O})^+$		3190, 3210
$\nu(\text{C-H})_{\text{AR}}, \nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$	3020, 2854, 2924	2978, 2933
$2\nu_2(\text{H}_3\text{O})^+; \nu_4(\text{H}_3\text{O})^+$		1990, 2000; 1737, 1710.
$\nu(\text{CC})_{\text{AR}}$	1591, 1513.	1588, 1514.
$[\delta(\text{CH}_2) + \nu(\text{P-Ar})]$	1460, 1406.	1440, 1415.
$[\omega(\text{CH}_2) + \nu(\text{P-Ar})]$	1374, 1364, 1326.	1357, 1325.
$\nu_s(\text{Ar-OC})$	1264.	1263.
$[\tau(\text{CH}_2) + \nu(\text{P=O}) + \nu_{as}(\text{Ar-OC})]$	1246, 1240, 1220.	1224.
$\delta(\text{CH})_{\text{AR}}^{\text{III}}, \nu(\text{P-O-Et})$	1160, 1140	
$\nu_{as}(\text{COC})$	1119, 1110.	1126.
$\delta(\text{CH})_{\text{AR}}^{\text{III}}$	1082, 1060, 1045.	1044.
$[\nu_s(\text{COC}) + \nu(\text{CC})_{\text{CR}} + \rho(\text{CH}_2)]$	1026, 959, 908.	1020п, 962.
$[\nu_{\text{пульс}}, \rho(\text{CH}_2) + \nu(\text{CO})]$	867, 844.	846.
$\nu(\text{P-C})$	795.	787.
$\delta(\text{CH})_{\text{AR}}^{\text{III}}$	766, 675, 645.	700.
$[\delta(\text{COC}) + \delta(\text{CCO})]$	608, 582, 551, 482, 465, 419.	626, 581, 554, 427, 414.
$[\delta(\text{ArPO}) + \delta(\text{CPO})]$	532, 502.	512.
$\nu(\text{Rh-O})_{\text{P=O}}$		443.
$\nu(\text{Rh-Cl}_{\text{term}})$		329.

Конформационная перестройка этиленгликолевой цепи **CR5** при координации приводит к заметным изменениям в области 800-1000 см⁻¹, где проявляются сложные валентно-деформационные колебания $[\nu_s(\text{COC}) + \rho(\text{CH}_2) + \nu(\text{CC})_{\text{CR}}]$ и $[\nu_{\text{пульс}}, \rho(\text{CH}_2) + \nu(\text{CO})]$ [13]. В ИКС

соединения **19** эти колебания наблюдаются соответственно при $\sim 962, 846 \text{ см}^{-1}$ и при $\sim 959, 867 \text{ см}^{-1}$ в виде двух небольших полос. Конформационная перестройка $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)$ -звеньев также вызывает изменения в интенсивности и положение частот $[\delta(\text{COC}) + \delta(\text{CCO})]$ в области $600\text{-}550 \text{ см}^{-1}$ и $500\text{-}400 \text{ см}^{-1}$.

Положение и значение частоты $\nu(\text{P}=\text{O})$ определяется электроотрицательностью заместителей у атома фосфора [268, 270, 271, 318, 316, 320]. В ИКС лиганда **CR5** $\nu(\text{P}=\text{O})$ проявляются $\sim 1240 \text{ см}^{-1}$ интенсивной мультиплетной полосой совместно с рядом колебаний этиленгликолевых звеньев - $\nu_s(\text{Ar}-\text{OC}) \sim 1264 \text{ см}^{-1}$, $\tau(\text{CH}_2) \sim 1246 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}(\text{Ar}-\text{OC}) \sim 1220 \text{ см}^{-1}$.

В ИКС продукта **19** вышеприведенные колебания наблюдаются в виде дублетной полосы с более интенсивной высокочастотной компонентой $\sim 1264 \text{ см}^{-1}$ и менее интенсивной низкочастотной компонентой $\sim 1224 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, положение полосы, отвечающее $\nu_s(\text{Ar}-\text{OC})$, практически не изменяется. Данный факт указывает на неучастие в комплексообразовании анизольных атомов кислорода. Низкочастотная компонента дублета (соответственно $\sim 1224 \text{ см}^{-1}$) является комплексной полосой и включает полосы, отвечающие валентным колебаниям $\nu_{\text{as}}(\text{Ar}-\text{OC})$, $\tau(\text{CH}_2)$ и $\nu(\text{P}=\text{O})$. Изменения интенсивности поглощения $\nu_{\text{as}}(\text{Ar}-\text{OC})$, $\tau(\text{CH}_2)$ и $\nu(\text{P}=\text{O})$ указывает, что комплексообразование ионов родия также протекает по обеим фосфорильным группам в продукте **19**, иначе полоса $\nu(\text{P}=\text{O})$ расщеплялась.

Дополнительно подтверждает координацию ионов родия в соединении **19** по атому кислорода фосфорильных групп перераспределение и смещение частот $[\delta(\text{ArPO}) + \delta(\text{CPO})]$, наблюдаемых в лиганде при $\sim 532, 502 \text{ см}^{-1}$, а в продукте **19** – при $\sim 512 \text{ см}^{-1}$ [268, 270, 271, 318, 321].

2). ИКС ионов $(\text{H}_3\text{O})^+$ и молекул H_2O . В ИКС продукта **19** в области $3100\text{-}3200, 2000\text{-}1990, 1700\text{-}1670, 1570\text{-}1502, 1175\text{-}1050 \text{ см}^{-1}$ также наблюдаются п.п., характерные для валентных и деформационных колебаний группы $(\text{H}_3\text{O})^+$ [79, 80, 244, 247, 255-258, 280]. Близость частот валентных колебаний ν_1 и ν_2 катионов гидроксония приводит к их фиксации в виде широкой дублетной полосы средней интенсивности при $3190, 3210 \text{ см}^{-1}$. Полосы при $1737, 1710 \text{ см}^{-1}$ обусловлены асимметричными деформационными колебаниями ν_4 ионов $(\text{H}_3\text{O})^+$, тогда как положение полосы симметричных деформационных колебаний ν_2 не определено из-за присутствия в характерной для нее области около 1100 см^{-1} интенсивных полос внутрелигандных колебаний макроцикла. В ИКС при $\sim 1990, 2000 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы первого обертона $2\nu_2(\text{H}_3\text{O})^+$.

3). ИКС родийсодержащих фрагментов. Подтверждением комплексообразования ионов родия по фосфорильным центрам в соединении **26** являются изменения в области ИКС ниже 500 см^{-1} . В **19** при 443 см^{-1} наблюдаются частоты колебаний $\nu(\text{Rh}-\text{O})_{\text{P}=\text{O}}$, которые наблюдаются

обычно в этом спектральном диапазоне, что не противоречат данным [321]. Поскольку расщепления данных полос не наблюдается, то это подтверждает комплексобразование по обоим фосфорильным центрам.

В области ИКС ниже 500 см^{-1} в соединении **19** наблюдается интенсивная и широкая полоса $\nu(\text{Rh}-\text{Cl}_{\text{term}}) \sim 329\text{ см}^{-1}$. Для октаэдрических мономерных хлорокомплексов Rh^{III} $\nu(\text{Rh}-\text{Cl}_{\text{term}})$ наблюдаются обычно в области $\sim 325\text{-}340\text{ см}^{-1}$ [259, 300]. Полосы внутрiligандных колебаний в этой области малоинтенсивны по сравнению с $\nu(\text{Rh}-\text{Cl}_{\text{term}})$, что доказывает внешнесферную координацию родийсодержащих фрагментов по отношению к краун-кольцу.

Таким образом, совокупность физико-химических методов позволяет подтвердить структурную формулу соединения **19**.

5.2. Реакции диакватетрацетата диродия(II) с *транс*-4,4'-бис(диэтоксифосфорил)бифенил-18-краун-6

В реакциях между соединениями **4** и **CR5** при образовании и выделении комплексов определяющую роль играют растворитель и соотношение реагентов [289, 373] (таблица 40, глава 2, стр. 78-79). Условия получения стабильного продукта **20** приведены в таблице 40. Из данных по растворимости (таблица 40) следует, что комплекс **20** менее прочен, чем **19**, поскольку изменение окраски в ДМСО и CHCl_3 указывает на пересольватацию и разрушение продукта во времени.

Таблица 40 – Изучение взаимодействий соединений **4** и **CR5** в зависимости от варьируемого параметра (EtOH : ДП = 24.55, $\mu = 1.68$; CHCl_3 : ДП = 4.72, $\mu = 1.15$)

CR5: цвет белый, т. пл. 90°C	
Соотношение исходных веществ; состав растворителя	Результат
4: CR5 = 2:1; EtOH + CHCl₃	Многокомпонентный высокодисперсный продукт, красно-черный
4: CR5 = 2:1; CHCl₃	Продукт не образуется
4: CR5; 2:1; EtOH	{ $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4] \cdot [(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CR5})] \cdot [\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]_n$ } – (20): голубой, т.пл. 200°C (т.разл. 210°C), выход 0.08 г (~47%). Растворим в Me_2CO . Пересольватация: в CHCl_3 – желто-зеленый цвет; в ДМСО – красный цвет на 1 сутки, на 2 сутки красные и белые кристаллы, р-р бесцветный (разрушение);

Схема образования и выделения продукта **20** хорошо согласуется с критериями образования комплексов **CR**, являющихся жесткими кислородсодержащими полидентатными системами.

Реакции образования комплекса 20. В соединении **4** молекулы воды, находящиеся в аксиальном положении к связи $\text{Rh}-\text{Rh}$, легко замещаются ацидолигандами или нейтральными молекулами и в случае координации макроциклических лигандов **4** часто выступает в качестве строительных блоков супрамолекулярных ансамблей [169] (рисунок 86).

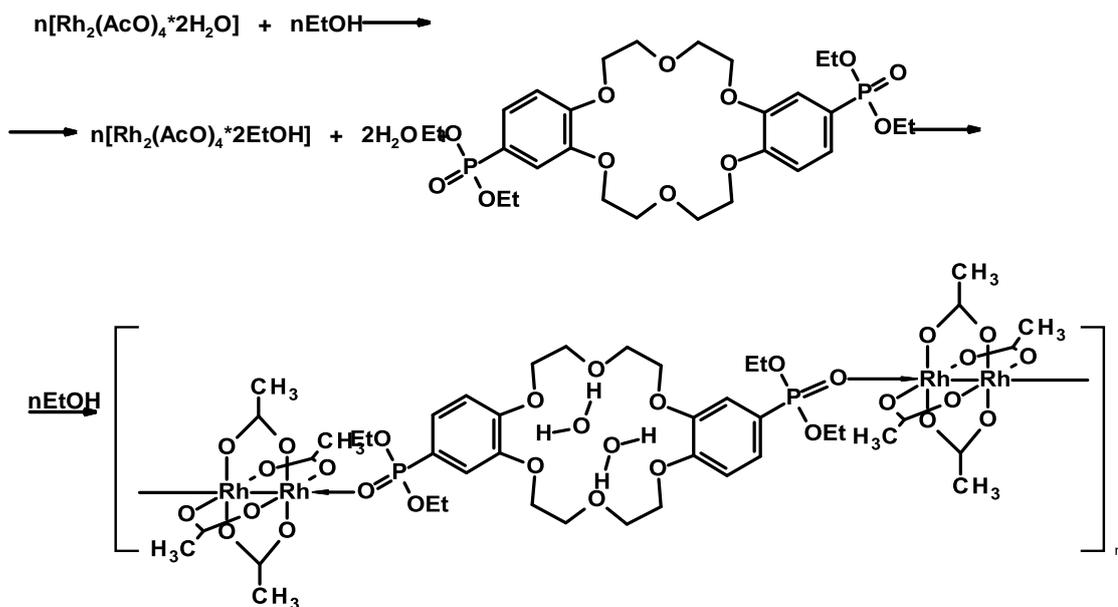


Рисунок 86 – Предполагаемая схема образования продукта **20** и структурная формула **20**

Комментарии к схеме рисунка 86:

В случае растворения **4** в EtOH молекулы воды замещаются на молекулы EtOH [155]. При этом замещенные молекулы воды будут образовывать связи с предорганизованными к взаимодействию с ними атомами кислорода, относящимися к полидентатной кислородсодержащей системе краун-эфира [70, 71]. Ионы родия в $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4 \cdot 2\text{EtOH}]$ взаимодействует с группами P=O посредством ее атома кислорода, предорганизованного к образованию связей с кислородом фосфорильной группы $\text{P}=\text{O} \rightarrow \text{Rh}$ [87] (рисунок 86).

Исследование соединения 20 физико-химическими методами. Согласно [329, 343, 344] переходы электронов в видимой области ЭСП соединения **20** указывают на сохранение связи Rh–Rh и степени окисления атомов родия, что подтверждается характерным поглощением в видимой области 450–600 нм: $\lambda_{\text{max}} \sim 585, 439$ нм (рисунок 87).

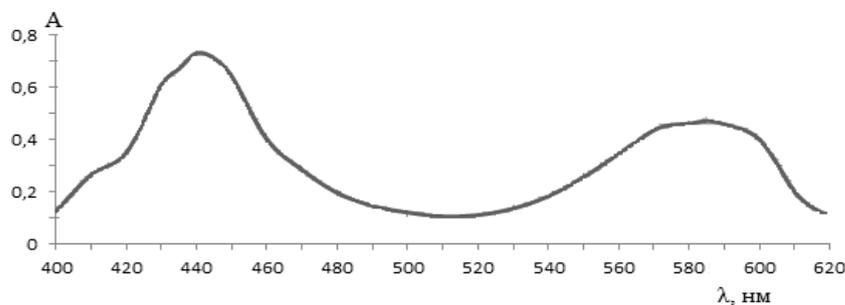
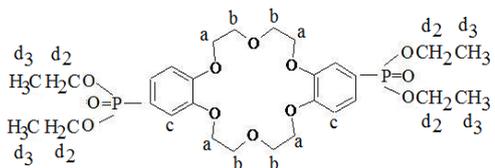


Рисунок 87 – ЭСП соединения **20** в области 400-620 нм (Me_2CO и MeOH)

На процесс образования комплекса краун-эфиром указывает расщепление полосы бензольного поглощения, наблюдаемой в соединении **20** при $\lambda_{\text{max}} \sim 278, 285$ нм (таблица 41). В лиганде **CR5** λ_{max} наблюдается при ~ 276 нм [16].

Исследование соединения **20** с помощью спектроскопии ЯМР¹H. Отнесение сигналов при изучении спектров ЯМР¹H продукта **20** проведено на основании совокупных данных ЯМР¹H- и ЯМР³¹P- спектроскопии (таблица 41).

Таблица 41 – Спектрально-аналитические характеристики соединений **CR5** и **20**

Соединение	$\chi, \mu\text{S}$, (Me ₂ CO – 4.7)	ЯМР ¹ H: δ , м.д. (эталон – TMS); растворитель для 20 – Me ₂ CO-d ₆ ; для CR5 – CHCl ₃ -d  сигналы протонов	ЯМР ³¹ P: δ_P ; * $\Delta\delta_P$; м.д. $^2J_{\text{POH}}$, Гц	ЭСП, λ_{max} , нм**: ($\pi \rightarrow \pi^*$)-переход ПЗ – перенос заряда; (d-d) – переход; растворитель – Me₂CO или MeOH [374]
20	5.35	<u>d₃ – CH₃-группы:</u> 0.84-0.87 м (5H, –OCH ₂ CH ₃), 1.21-1.27 м (5H, –OCH ₂ CH ₃), 1.632-1.634 д (2H, –OCH ₂ CH ₃); <u>d₂+a – CH₂-группы:</u> 3.42-3.71 м (8H, –OCH ₂ CH ₃ ; 4H, –OCH ₂); <u>a+b – CH₂-группы:</u> 4.15-4.19 т (3H, –OCH ₂); 4.01-4.03 т (3H, –OCH ₂); 2.84 с (H, –OCH ₂); 2.41-2.43 м (4H, –OCH ₂); 2.16 с (H, –OCH ₂); <u>c – ArH:</u> 6.3-6.6 м (6H, ArH); <u>(H₂O):</u> 4.95 ш.с. (4H, H ₂ O); [AcO] [–] : 2.15 с (12H, CH ₃); 2.01 с (12H, CH ₃);.	18.01; -1.63; –	($\pi \rightarrow \pi^*$): 220-240, 278, 285; $\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{Rh}-\text{O})$: 439; $\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{Rh}_2)$: 585. <u>Для соединения 4</u> ПЗМЛ (Rh \rightarrow OH ₂): 223, 250; $\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{RhO})$: 446; $\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{Rh}_2)$: 590.
CR5		<u>d₃ – CH₃-группы</u> : 1.09 т (12H, –OCH ₂ CH ₃); <u>d₂+a+b – CH₂-группы:</u> 3.69 м (8H, –OCH ₂ CH ₃); 3.75 м (8H, –OCH ₂); 3.89 м (8H –OCH ₂); <u>c – ArH:</u> 6.98 д, 7.25 д, 7.40 д (6H, ArH)	19.64; – 110.26.	($\pi \rightarrow \pi^*$): 276

Примечание 1 – $\Delta\delta_P = \delta_P(\text{K}) - \delta_P(\text{CR5})$: разница в химических сдвигах комплекса **20** (K) и лиганда **CR5**.

Примечание 2 – Отнесение переходов в ЭСП дано на основе [241, 294, 329, 343, 344]

В спектрах ЯМР¹H соединения **20** фиксируется заметное изменение вида (удвоение и мультиплетность) сигналов, принадлежащих арильным (ArH) протонам («с» в таблице 41). Наибольшие сдвиги и расщепление претерпевают сигналы, принадлежащие протонам CH₃-групп (d₃) и CH₂-групп (d₂) фрагментов {P(O)(OCH₂CH₃)₂}, а также CH₂-групп (a) краун-эфирного цикла.

1). Сигналы, принадлежащие протонам CH₃-групп (d₃) фрагментов {P(O)(OCH₂CH₃)₂}, расщепляются;

2). Сигналы, принадлежащие протонам CH₂-групп (a) краун-эфирного цикла, расщепляются. Часть из них фиксируется совместно с сигналами, принадлежащими протонам CH₂-групп (d₂) фрагментов {P(O)(OCH₂CH₃)₂} в виде мультиплетной полосы;

3). Сигналы протонов, принадлежащие CH_2 -группам (b) краун-эфирного цикла, также расщепляются и фиксируются совместно с сигналами, которые принадлежат протонам CH_2 -групп (a) краун-эфирного цикла. Таким образом, различия в сдвигах и расщепление сигналов, принадлежащих протонам в CH_2 -группах краун-эфирного цикла (a, b), а также в CH_2 -группах (d_2) и CH_3 -группах (d_3) фрагментов $\{\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2\}$, указывают на образование связей этими фрагментами с различными комплексообразующими частицами [243].

В спектрах ЯМР¹H (таблица 41), наблюдаются сигналы, характерные для молекулярных комплексов частиц H_2O с **CR5** (соединение **20**), что также отчетливо определяются по характерным изменениям в ИКС [70, 71, 80, 245, 260]. Данные по исследованию электропроводности растворов комплекса **20** указывают на нейтральный тип соединения (таблица 41).

Исследование соединения 20 с помощью спектроскопии ЯМР³¹P. В соединении **20** относительно сигнала резонанса ³¹P лиганда (19.64 м.д.) наблюдается один координационный сдвиг $\Delta\delta_p = -1.63$ м.д. (таблица 41, рисунок А.34 Приложения А), что указывает на изменения в окружения ядер фосфора. Один сигнала резонанса ³¹P комплекса указывает на участие в координации обеих (P=O) групп с образованием связей одного типа (P–O→Rh), что приводит к симметричному строению соединения **20**. Смена исходных соединений родия с **1** на **4** и изменения в их кислотно-основной природе отражаются на величине координационного сдвига, указывая на образование менее прочных связей ионов родия в **20** с донорными атомами **CR5**. Этот факт подтверждается исследованиями растворимости соединениями **20** в ДМСО или CHCl_3 (см. таблица 40), в которых продукт пересольватуруется либо разрушается.

Исследование соединения 20 с помощью ИКС и СКР. Выше показано, что лиганд **CR5** содержит различные по электродонорной способности и геометрической структуре группы: – эфирные, анизольные и фосфорильные. Поэтому п.п., связанные с колебаниями этих групп и их окружения, являются аналитическими полосами для соединений **20** и **CR5** [246, 268, 270, 271, 316-318, 320,] (таблица 42, рисунки А.33, А.35-А.38 Приложения А).

1). ИКС этиленгликолевых звеньев и фосфорсодержащих групп. В ИКС соединения **20** конформационно-зависимые $\nu_{\text{as}}(\text{COC})$ фиксируются асимметричной п.п. с основным поглощением $\sim 1127 \text{ см}^{-1}$, которые в ИКС лиганда **CR5** наблюдается $\sim 1119, 1110 \text{ см}^{-1}$ в виде мультиплетного колебания. Конформационная неоднородность $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)$ -звеньев, образующих цикл в лиганде **CR5**, при взаимодействии с соединением **20** исчезает, что является одним из признаков образования нового соединения. В частности, для **20** наблюдаются $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)$ -звенья только TGG-конформации $\nu_{\text{as}}(\text{COC})=1120-1130 \text{ см}^{-1}$. В лиганде **CR5** наблюдаются $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)$ -звенья разной конформации: TGT-конформации $\nu_{\text{as}}(\text{COC}) = 1100 \pm$

10см⁻¹ и TGS-конформации $\nu_{as}(\text{COC}) = 1110\div 1120 \text{ см}^{-1}$ [286] (таблица 42 рисунки А.33, А.38 Приложения А).

Конформационная перестройка этиленгликолевой цепи при взаимодействии соединений **4** и **CR5** приводит к заметным изменениям в области сложных валентно-деформационных колебаний [$\nu_s(\text{COC})+\rho(\text{CH}_2)+\nu(\text{CC})_{\text{CR}}$] и [$\nu_{\text{пульс}}, \rho(\text{CH}_2)+\nu(\text{CO})$] в интервале 800–1000 см⁻¹, а также к изменениям в интенсивности и положении частот [$\delta(\text{COC})+\delta(\text{CCO})$] в области 600-550 см⁻¹, 500-400 см⁻¹ (табл. 39) [13]. В ИКС соединения **20** [$\nu_s(\text{COC})+\rho(\text{CH}_2)+\nu(\text{CC})_{\text{CR}}$] и [$\nu_{\text{пульс}}, \rho(\text{CH}_2)+\nu(\text{CO})$] наблюдаются при ~ 959, 867 см⁻¹ в виде двух небольших полос.

Таблица 42 – Основные колебательные частоты (см⁻¹) в соединениях **CR5**, **20** в ИКС (осуш. ваз.масло)

Отнесение	соединение CR5	соединение 20
$\nu(\text{O-H})$.		3440
$\nu(\text{C-H})_{\text{AR}}, \nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$	3020, 2854, 2924	2981, 2930
$\delta(\text{H}_2\text{O})$.		1637,1650.
$\nu(\text{CC})_{\text{AR}}$.	1591,1513.	
$[\nu(\text{CC})_{\text{AR}}+\nu_{as}(\text{COO})]$.		1593, 1558, 1511.
$[\delta(\text{CH}_2)+\nu(\text{P-Ar})]$.	1460,1406.	
$[\delta(\text{CH}_2)+\nu(\text{P-Ar}) +\nu_s(\text{COO})]$.		1455,1407.
$[\omega(\text{CH}_2)+\nu(\text{P-Ar})]$.	1374,1364, 1326.	1362,1327.
$\nu_s(\text{Ar-OC})$.	1264.	1263.
$[\tau(\text{CH}_2)+\nu(\text{P=O}) +\nu_{as}(\text{Ar-OC})]$.	1246, 1240, 1220.	1223.
$\delta(\text{CH})_{\text{AR}}^{\text{III}}, \nu(\text{P-O-Et})$.	1160, 1140	
$\nu_{as}(\text{COC})$.	1119,1110.	1127.
$\delta(\text{CH})_{\text{AR}}^{\text{III}}$.	1082, 1060, 1045.	1050, 1048.
$[\nu_s(\text{COC}) + \nu(\text{CC})_{\text{CR}} +\rho(\text{CH}_2)]$.	1026, 959, 908.	1023п, 959.
$[\nu_{\text{пульс}}, \rho(\text{CH}_2)+\nu(\text{CO})]$.	867, 844.	867.
$\nu(\text{P-C})$.	795.	793.
$\delta(\text{CH})_{\text{AR}}^{\text{III}}$.	766, 675, 645.	
$\delta(\text{CH})_{\text{AR}}^{\text{III}} + \delta(\text{OCO})_{\text{AcO}}$		763, 675, 644.
$[\delta(\text{COC})+\delta(\text{CCO})]$.	608,582,551, 482,465,419.	611,582,553, 487,465,414.
$[\delta(\text{ArPO}) + \delta(\text{CPO})]$.	532,502.	524, 502.
$\nu(\text{Rh-O})_{\text{P=O}}$.		440
$\nu_s(\text{Rh-O}) / \nu_{as}(\text{Rh-O})$,		343 / 382

Как ранее отмечалось, частота $\nu(\text{P=O})$ определяется электроотрицательностью заместителей у атома фосфора. В ИКС лиганда **CR5** $\nu(\text{P=O})$ проявляются ~ 1240 см⁻¹ мультиплетной полосой совместно с рядом колебаний этиленгликолевых звеньев - $\nu_s(\text{Ar-OC}) \sim 1264 \text{ см}^{-1}$, $\tau(\text{CH}_2) \sim 1246 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{as}(\text{Ar-OC}) \sim 1220 \text{ см}^{-1}$ [13, 318, 320]. В ИКС соединения **20** вышеприведенные колебания наблюдаются в виде дублета с более интенсивной высокочастотной компонентой ~ 1263см⁻¹ и менее интенсивной низкочастотной компонентой ~ 1223 см⁻¹. Таким образом, положение полос, отвечающее валентным колебаниям $\nu_s(\text{Ar-OC})$, практически не изменяется. Данный факт указывает на неучастие в взаимодействиях

анизольных атомов кислорода. Низкочастотная компонента дублетов (соответственно $\sim 1223 \text{ см}^{-1}$) является комплексной полосой и включает полосы, отвечающие валентным колебаниям $\nu_{\text{as}}(\text{Ar}-\text{OC})$, $\tau(\text{CH}_2)$ и $\nu(\text{P}=\text{O})$. Изменения интенсивности поглощения $\nu_{\text{as}}(\text{Ar}-\text{OC})$, $\tau(\text{CH}_2)$ и $\nu(\text{P}=\text{O})$ указывает, что взаимодействие ионов родия протекает по обеим фосфорильным группам в продукте **20**, иначе полоса $\nu(\text{P}=\text{O})$ расщеплялась. Дополнительно подтверждает взаимодействие ионов родия по атому кислорода фосфорильных групп перераспределение и смещение частот $[\delta(\text{ArPO}) + \delta(\text{CPO})]$, наблюдаемых в **CR5** $\sim 532, 502 \text{ см}^{-1}$, а в **20** $\sim 524, 502 \text{ см}^{-1}$ [268, 270, 271, 318, 320].

2). ИКС молекул H_2O . В ИКС соединения **20** $\nu(\text{O}-\text{H})$ координированных молекул воды представлены широкой полосой с основным поглощением $\sim 3440 \text{ см}^{-1}$; $\delta(\text{H}_2\text{O})$ – полосой средней интенсивности $\sim 1637 \text{ см}^{-1}$ и плечом при 1650 см^{-1} [259, 245] (таблица 42 рисунки А.33, А.38 Приложения А).

3) ИКС родийсодержащих фрагментов. Подтверждением взаимодействия ионов родия по обеим фосфорильным группам в соединении **20** являются изменения в спектральном диапазоне $400\text{-}500 \text{ см}^{-1}$, где наблюдаются $\nu(\text{Rh}-\text{O})_{\text{P}=\text{O}} \sim 440 \text{ см}^{-1}$, не противоречащие данным [321]. Взаимодействие происходит по обоим фосфорильным центрам, что подтверждается нерасщепленностью п.п. $\nu(\text{Rh}-\text{O})_{\text{P}=\text{O}}$ (таблица 42 рисунки А.35, А.37 Приложения А).

В соединении **4** частоты валентных колебаний связей $\text{Rh}-\text{O}$ с ацетатными группами $\nu_{\text{s}}(\text{Rh}-\text{O})$ и $\nu_{\text{as}}(\text{Rh}-\text{O})$ наблюдаются соответственно $\sim 341 \text{ см}^{-1}$ и $372, 386 \text{ см}^{-1}$ [338-340]. В ИКС соединения **20** ниже 400 см^{-1} также наблюдаются п. п. $\nu_{\text{as}}(\text{Rh}-\text{O}) \sim 382 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{s}}(\text{Rh}-\text{O}) \sim 343 \text{ см}^{-1}$. Полосы внутрелигандных колебаний в этой области малоинтенсивны по сравнению с вышеозначенными колебаниями, что доказывает внешнесферную координацию родийсодержащих фрагментов по отношению к краун-кольцу (таблица 42 рисунки А.35, А.37 Приложения А).

В СКР в области $300\text{-}100 \text{ см}^{-1}$ для соединения **20** наблюдается дублетная линия средней интенсивности $349, 300 \text{ см}^{-1}$. Согласно экспериментальным данным [338-**Ошибка! Залка не определена.**2] и расчету [343], именно в этом интервале волновых чисел, находятся частоты $\nu(\text{Rh}-\text{Rh})$ одинарной связи в комплексах $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$ с ацетатными мостиками (таблица 42, рисунок А.36 Приложения А).

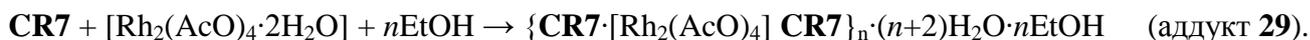
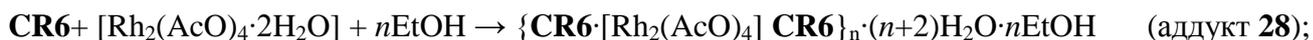
Валентные и деформационные колебания мостиковых ацетатных групп в $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]$ проявляются обычно в области $1300\text{-}1600 \text{ см}^{-1}$, однако в связи с многоатомным содержанием в комплексах с супрамолекулами они могут накладываться на скелетные колебания ароматических связей $\nu(\text{CC})_{\text{AR}}$. Надо отметить, что все полосы в этой области имеют

асимметричные размытые контуры с незначительным расщеплением, что свидетельствует о наложении колебаний $\nu_{as}(\text{COO})$, $\nu_s(\text{COO})$ на $\nu(\text{CC})_{AR}$, поскольку эти колебания в ИКС проявляются в виде интенсивной синглетной полосы: $\nu_{as}(\text{COO})$ наблюдаются совместно с $\nu(\text{CC})_{AR} \sim 1593, 1558, 1511 \text{ см}^{-1}$; $\nu_s(\text{COO})$ наблюдаются совместно с $\delta(\text{CH}_2)$ и $\nu(\text{P-Ar})$ при $\sim 1455, 1407 \text{ см}^{-1}$ [341, 342] (таблица 42, рисунки А.33, А.37, А.38 Приложения А).

Таким образом, совокупность физико-химических методов позволяет подтвердить структурную формулу соединения **20**.

5.3. Реакции акватрихлорида родия (III) и диакватетрацетата диродия (II) с N-функционализированными дибензо-18-краун-6

В реакциях соединений **1** и **4** с N-функционализированными дибензо-18-краун-6 - *цис*-4,3'-бис(динитро)бифенил-18-краун-6 (**CR6**) и *цис*-4,3'-бис(диамино)бифенил-18-краун-6 (**CR7**) нам удалось выделить вещества в твердом состоянии только при взаимодействиях **4** с **CR6** и **CR7** в EtOH. Образование продуктов **28** и **29** хорошо согласуется с критериями образования подобных комплексов – ассоциатов или другое название – аддуктов **CR** [90]:



Соединения **28** и **29** представляют собой тетраацетатные комплексы $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$, выступающие в качестве строительных блоков при образовании супрамолекулярных ансамблей динитро- и диаминопроизводными **CR6** и **CR7** [289, 380]. Отличием соединений **28** и **29** от соединений **21-25** (комплексов диродия (II) с аминокаликсрезорцинами) является их низкая устойчивость.

Согласно данным элементного анализа и дериватографии на две молекулы **CR6** или **CR7** приходится одна молекула соединения **4**. Данный факт позволяет предположить два варианта взаимодействия **CR6** или **CR7** с **4**. Во-первых, **4** может образовывать связи с нитро- или аминогруппами, выступая в качестве связующего фрагмента в *линейной надмолекулярной структуре*. Также не исключена возможность образования надмолекулярных структур, в которых **4** может связаться непосредственно с краун-кольцом через образование специфических связей с *метильными группами ацетатного фрагмента*. Исследования **28-29** говорит в пользу первого варианта, который также согласуется и с особенностями химических свойств соединения **4**. Подобного типа соединения выделены для соединения **4** с нитрогруппами или аминогруппами, где в качестве аксиальных лигандов известны более простые неорганические или органические лиганды [169]. Условия получения **28-29** и основные их характеристики приведены в главе 2 (стр.83-84).

Отличием соединений **28-29** от **20**, является отсутствие молекул воды в полости краун-кольца, на, что указывают результаты элементного анализа. Однако данные ИКС указывают на присутствие молекул воды. Этот факт объясняется тем, что после замещения молекул воды в **4** на молекулы **EtOH** при синтезе, молекулы воды не входят в полость краун-кольца и, смешиваясь с молекулами **EtOH**, обволакивают внешнесферно оболочку **CR** как межкристаллитные слои, образуя клатраты, что не противоречит данным [70, 72, 68].

Взаимодействие **1** с **CR6** и **CR7**, изученное методом растворимости в нитрометане (см. глава 2, стр.84) при комнатной температуре, показало ее увеличение в присутствии **CR6** или **CR7** за счет образования комплексных соединений (в чистом растворителе **1** малорастворимо). Однако повышение температуры реакции более 30-50°C приводит к многокомпонентным трудноразделимым смесям смолообразных продуктов.

5.4. Модельные реакции аква трихлорида родия (III) с азотсодержащим гетероциклом 5,7-диокси-4,6-динитро-бензофуросаном

Для сравнения поведения нитрогрупп в реакциях с аквахлоридом родия(III) в качестве лиганда использован гетероциклический ион $[\text{DODNBF}]^{2-}$ (рисунок 87) в виде его динатриевой соли Na_2DODNBF (рисунки 26а, 26с, стр. 38). Согласно [103, 104] высокого выхода целевого

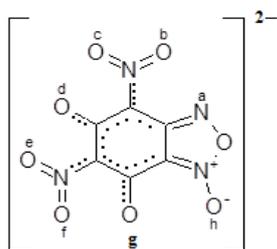


Рисунок 87 – Обозначения донорных центров в $[\text{DODNBF}]^{2-}$ ионе

продукта в реакциях соединений s- или d-элементов с $[\text{DODNBF}]^{2-}$ ионом (в виде Na_2DODNBF) можно добиться в подкисленной водной среде. Однако повторение методики в реакциях с участием соединения **1** не дает однозначного ответа по выходу продукта. Выход твердого продукта может составлять от 20 до 45% [381-383].

Ион $[\text{DODNBF}]^{2-}$, является полифункциональным, имеет восемь потенциальных донорных центров (в нитрогруппах, в окси- и гидроксигруппах и фуросановом цикле), каждый из которых может участвовать в комплексообразовании (рисунок 87). В рамках работы [383] методами квантовохимического моделирования с использованием данных электронной спектроскопии, рН-метрии и кондуктометрии подробно рассмотрены причины низкого выхода целевых продуктов для системы « $\text{Na}_2\text{DODNBF}-\text{H}_2\text{O}-\mathbf{1}$ » [384, 385] и показано, что в условиях водной среды происходят процессы, связанные с рядом превращений соединения **1**, включающие аква тацию, депротонирование, реакции изомеризации и полимеризации с образованием моно- и биядерных форм комплексов, хелатов по разным донорным центрам и влияющие на выход целевого продукта. Очевидно, для увеличения выхода продуктов в реакциях соединения **1** с $\text{Na}_2[\text{DODNBF}]$ необходимы условия неводной либо смешанной среды [381, 386], поскольку превращения соединения **1**, включающие аква тацию,

депротонирование, реакции изомеризации и полимеризации и влияющие на выход целевого продукта, менее вероятны. В рамках настоящей работы рассмотрим подробно только синтезы с выделением в твердую фазу в смешанной среде комплексов родия в реакциях между соединениями **1** и $\text{Na}_2[\text{DODNBF}]$. Для сравнения и выявления отличий при взаимодействиях разных хлоридных систем и ионов металлов рассмотрим кратко получение комплекса платины при взаимодействии **3** и $\text{Na}_2[\text{DODNBF}]$. Отметим, что при взаимодействии $\text{Na}_2[\text{DODNBF}]$ с соединениями **2** или **4** в аналогичных условиях продуктов выделить не удалось. Отмечено образование маслообразных веществ.

Изучение взаимодействий соединений 1 и $\text{Na}_2[\text{DODNBF}]$ в смешанных средах. Соединение **1** предварительно растворяли в Me_2CO в инертной атмосфере, затем добавляли раствор Na_2DODNBF в воде. Образование продукта **30** происходит при нагревании в течение ~ 90 мин. По результатам физико-химических исследований **30** является устойчивым диамагнитным соединением неионного типа (таблица 43, рисунок 88).

Таблица 43 – Физико-химические характеристики соединения **30** (лиганд Na_2DODNBF – цвет желтый, т. разл. 290°C , элементный состав $[\text{Na}_2\text{C}_6\text{N}_4\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})_6]$)

N	Мольное соотношение исходных веществ 1: $\text{Na}_2\text{DODNBF}^*$	Исходное вещество–растворитель	Цвет; выход, %	т. пл./т. разл, $^\circ\text{C}$; ($\chi \cdot 10^{-6}$), $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.
30	1: 1–1: 4	$\text{Na}_2\text{DODNBF}-\text{H}_2\text{O}$; 1– Me_2CO	Красно-оранж.; 45	115.75/ 300.56; ~152 (ДМСО ~ 150)

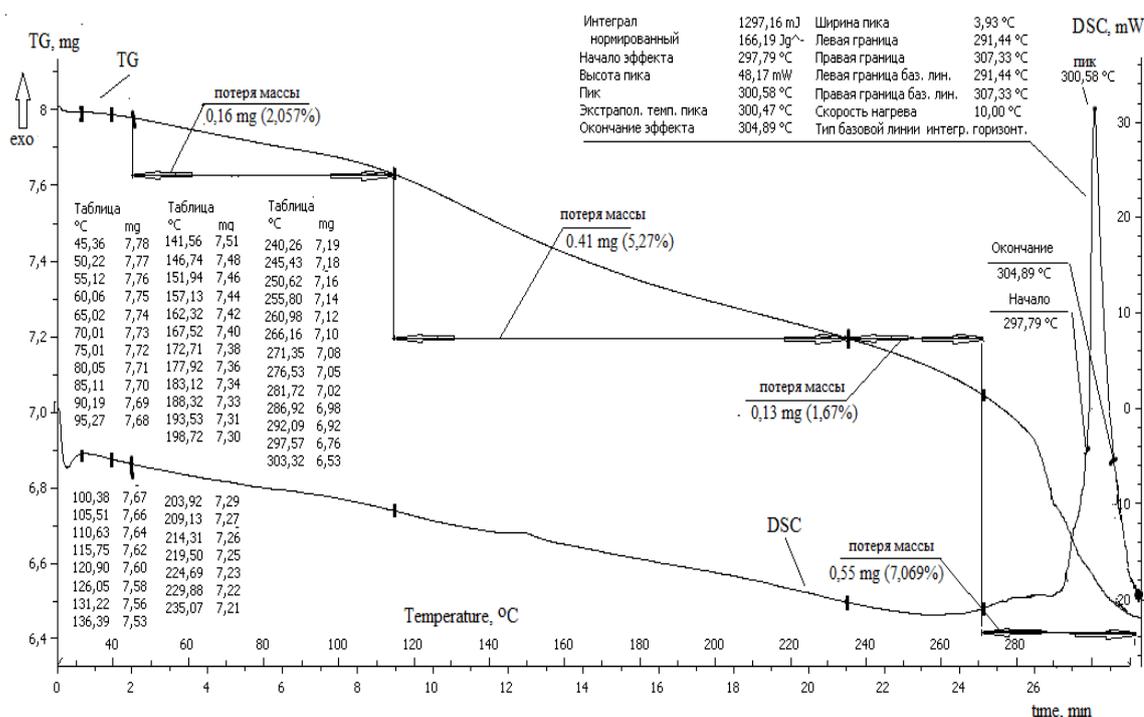


Рисунок 88 – TG/DSC–кривые нагревания образца соединения **30**

Исследования кривых TG/DSC (рисунок 88) подтверждают индивидуальность соединения **30**. Термолиз соединения **30** носит плавный характер. Потеря массы в интервалах 45-116, 116-271°C связана с постепенным разрывом водородных связей, удерживающих полимолекулярное соединение; одновременно наблюдается разложение легколетучих продуктов термолиза (найдено 9.0%; вычислено 8.0%). В узком интервале ~ 271-304°C происходит резкая потеря массы (найдено 7.169%; вычислено 7.2%), сопровождаемая интенсивным экзоэффектом (300.58°C), указывающим на деструкцию органической части продукта **30**. Поэтому за т.пл. соединения **30** следует принять конечную температуру первого интервала (115.75°C), поскольку здесь происходит нарушение системы водородных связей, образующих сложный полиядерно-полилигандный продукт, а за т. разл. 300.58°C.

Исследование соединения 30 с помощью электронной спектроскопии. Раствор **30** устойчив неограниченное время при комнатной температуре в ДМСО и EtOH. Метод ЭС (рисунок 89) доказывает наличие бензофуроксановой системы ($\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$) в соединении **30** (~283, 354, 380 нм) [387-390]. В диапазоне ~ 280-250 нм проявляется п.п. ПЗ для ионов родия, перекрывающая поглощение Na_2DODNBF при 275-283 нм [129a]. В областях ~ 370-380, 460-480 нм интенсивное поглощение бензофуроксановой системы перекрывает характеристические, но малоинтенсивные п.п. ионов родия.

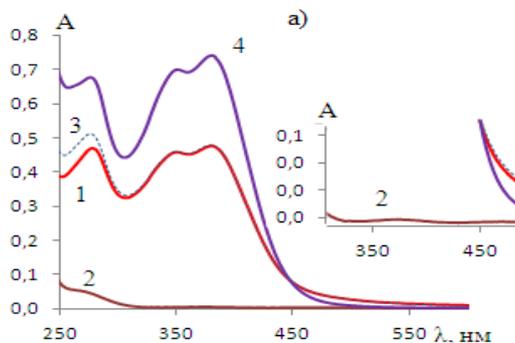


Рисунок 89 – ЭСП для Na_2DODNBF , **1** и **30** в ДМСО / EtOH: (1), (2), (4) – экспериментальные спектры соединений Na_2DODNBF , **1** и **30**; (3) – суммированный спектр Na_2DODNBF и **1**; $C_1 = 0.47 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{\text{Na}_2\text{DODNBF}} = 1.4 \cdot 10^{-4}$ М

ЭСП соединения **30** (линия 4, рисунок 89) существенно отличается от спектров исходных соединений (линии 1, 2, рисунок 89) и от суммы этих спектров (линия 3, рисунок 89). Данный факт указывает на образование нового соединения [391].

Исследование соединения 30 с помощью ИК спектроскопии. Замещение легких катионов Na^+ на тяжелые ионы родия с образованием новых связей приводит в интервале 1710-1600 cm^{-1} к расщеплению частот [$\nu(\text{C}_{\text{AR}}=\text{O}^-) + \nu(\text{C}^8=\text{N}^1 \rightarrow \text{O}), \nu(\text{C}^9=\text{N}^3-\text{O})$] (таблица 44).

В ИКС Na_2DODNBF они наблюдаются одной широкой полосой (~1642 cm^{-1}). В спектре соединения **30** вышеозначенные частоты колебаний смещаются в высокочастотную – на 22 cm^{-1}

($\sim 1664 \text{ см}^{-1}$) и низкочастотную – на 42 см^{-1} ($\sim 1600 \text{ см}^{-1}$) области. Спектры ИКС для соединений **Na₂DODNBF, 30** приведены в [381, 383].

Таблица 44 – Основные волновые числа (см^{-1}) максимумов п.п. в ИКС соединений **Na₂DODNBF, 30** в области $4000\text{--}100 \text{ см}^{-1}$ (осуш. ваз. масло)

Отнесение частот	Na₂DODNBF	Соединение 30
$\nu(\text{H}_2\text{O})_{\text{крист.}} + \nu(\text{H}_2\text{O})_{\text{корд.}}$	3750, 3650, 3520, 3420	3441
$\delta(\text{H}_2\text{O})_{\text{коорд.}} / \delta(\text{H}_2\text{O})_{\text{крист}}$	1640, 1650/-	1611
$\nu(\text{C}_{\text{AR}}=\text{O}^-) + \nu(\text{C}^8=\text{N}^1\rightarrow\text{O}), \nu(\text{C}^9=\text{N}^3-\text{O}) \nu(\text{C}_{\text{AR}}-\text{O}^-)$	1642	1664, 1600
$\nu(\text{C}^8=\text{N}^1\rightarrow\text{O}), \nu(\text{C}^9=\text{N}^3-\text{O}), \nu(\text{O}-\text{N}^1\rightarrow\text{O})$	1570, 1450, 1400	1558, 1430, 1399
$\nu(\text{C}^8=\text{N}^1\rightarrow\text{O}), \nu(\text{C}^9=\text{N}^3-\text{O})$	1217с.	1230сл.
$\delta(\text{C}^8=\text{N}^1\rightarrow\text{O}), \delta(\text{C}^9=\text{N}^3-\text{O}),$ $\delta(\text{C}^9-\text{C}^8)*, \delta(\text{N}^1\rightarrow\text{O})$	1165, 1029, 977 930, 760	1142, 1023, 977, 948 918, 873, 760, 573
$\nu_{\text{AS}}(\text{NO}_2),$ $\nu_{\text{S}}(\text{N}=\text{O}), \nu_{\text{AS}}(\text{N}-\text{O})$	1597, 1563	1600, 1558 1474, 1040
$\nu_{\text{S}}(\text{NO}_2),$ $\nu(\text{C}-\text{N})$	1323, 1265 877, 850	1333, 1300 887, 844
$\delta(\text{C}^9=\text{N}^3-\text{O}), \delta(\text{C}^8=\text{N}^1\rightarrow\text{O}), \rho_{\text{пл}}(\text{NO}_2)$	462, 412, 394, 375	459, 412, 397, 380
$\nu(\text{Na}-\text{O}_{\text{коор.вода}})$	446, 427	
$\nu(\text{Rh}-\text{O}_{\text{коор.вода}})$ – из фрагмента $[\text{Rh}_{26}^{\text{III}}\text{Cl}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$		442
$\nu(\text{Rh}-\text{O}_{\text{нитрато}}); \nu(\text{Rh}-\text{Cl}_{\text{терм}}); \nu(\text{Rh}-\mu-\text{Cl}); \nu(\text{Rh}-\text{N}^3)$		340; 329; 282; 261
$\delta(\text{RhCl}) + \delta(\text{NRhCl}) + \delta(\text{ORhCl}) + \delta(\text{NRhO})$		133, 122, 106, 101

В непротонированных группах частоты $\nu[\text{C}_{\text{AR}}=\text{O}]^-$ фиксируются обычно $\sim 1660 \text{ см}^{-1}$. В спектре соединения **30** частоты $\nu[\text{C}_{\text{AR}}=\text{O}]^-$ наблюдаются совместно с валентными колебаниями связей бензофураксанового цикла ($1710\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$). Очевидно, для образования водородных связей между молекулами нескольких лигандов, входящих в состав комплекса **30**, должно осуществляться протонирование не всех оксигрупп [260].

В области $1500\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с ИКС **Na₂DODNBF** в спектре комплекса **30** смещаются частоты $\nu(\text{C}^8=\text{N}^1\rightarrow\text{O})$ и $\nu(\text{C}^9=\text{N}^3-\text{O})$ в низкочастотную область соответственно на 12 и 20 см^{-1} , проявляясь малоинтенсивной полосой $\sim 1558 \text{ см}^{-1}$ и узким дублетом $\sim 1430, 1399 \text{ см}^{-1}$. Причем последнее значение принадлежит частоте $\nu(\text{O}-\text{N}^1\rightarrow\text{O})$, которая своего значения по сравнению с лигандом практически не меняет [103, 105, 392-395], что указывает на неучастие этого донорного центра во взаимодействиях.

В соединениях, где обычно присутствуют связи $\text{N}^3\rightarrow\text{M}$, происходит резкое снижение интенсивности колебаний $\nu(\text{C}^8=\text{N}^1\rightarrow\text{O})$ и $\nu(\text{C}^9=\text{N}^3-\text{O})$ или их исчезновение в интервале $1215\text{--}1250 \text{ см}^{-1}$. В спектре соединения **30** присутствует слабая п.п. $\sim 1230 \text{ см}^{-1}$; в спектре **Na₂DODNBF** – широкая полоса $\sim 1217 \text{ см}^{-1}$.

Целостность фуросанового цикла, сохранение группы ($N^1 \rightarrow O$) и ее неучастие в комплексообразовании подтверждает характер деформационных колебаний бициклической системы, которые наблюдаются в области $1200-600 \text{ см}^{-1}$ [392]. По сравнению со спектром Na_2DODNBF в 30 частоты $\delta(C^8=N^1 \rightarrow O)$ и $\delta(C^9=N^3-O)$ смещаются в низкочастотную область, соответственно, на 23 и 5 см^{-1} , проявляясь ~ 1142 и 1023 см^{-1} . Однако частоты $\delta(C^9-C^8)$ своего положения не меняют.

Поглощение двух нитрогрупп, связанных с арильным кольцом, в спектре Na_2DODNBF , характерно для солей нитроновых кислот [396, 397]: $\nu_{AS}(\text{NO}_2) \sim 1597, 1563 \text{ см}^{-1}$, $\nu_S(\text{NO}_2) \sim 1323, 1265 \text{ см}^{-1}$. Однако, в спектре **30** одна из частот $\nu_{AS}(\text{NO}_2)$ практически не смещается — соответственно $\sim 1558 \text{ см}^{-1}$, но изменяется характер и форма этой полосы. Вторая из п.п. расщепляется и наблюдается — $\nu_S(\text{N=O}) \sim 1474 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{AS}(\text{N-O}) \sim 1040 \text{ см}^{-1}$. Данные факты указывают на образование связей ионов родия с нитрогруппой через один из атомов кислорода. Слабая интенсивность этих п.п. в **30** указывает, в большей степени на электростатический характер связывания.

Частоты $\nu(\text{Rh-N})$, $\nu(\text{Rh-Cl})$, $\nu(\text{Rh-O})$ наблюдаются в областях ниже 500 см^{-1} [259, 297, 299, 301, 302]. Колебания связей $\nu(\text{M-O}_{\text{коор.вода}})$ наблюдаются обычно в области $500-400 \text{ см}^{-1}$. Полоса поглощения при 442 см^{-1} в спектре соединения **30** отвечает $\nu(\text{Rh-O}_{\text{коорд.вода}})$ для аквахлорокомплексов $[\text{Rh}_{26}^{\text{III}}\text{Cl}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, входящих в состав продукта в виде межкристаллитных фрагментов; п.п. при 261 см^{-1} , не имеющая аналогов в спектре лиганда, относится соответственно к $\nu(\text{Rh-N}^3)$. Колебания $\nu(\text{Rh-O}_{\text{nitrate}})$ наблюдаются в области $360-340 \text{ см}^{-1}$ слабой и широкой полосой $\sim 340 \text{ см}^{-1}$, что подтверждает электростатическую природу связывания.

Полосы в области $350-300 \text{ см}^{-1}$ отвечают частотам $\nu(\text{M-Cl}_{\text{term}})$; $\nu(\text{M-}\mu\text{-Cl})$ находятся относительно их ниже на $20-50 \text{ см}^{-1}$ [300]. Указанные интервалы могут быть шире и зависят от степени окисления металла [263] и *транс*-лиганда к галогенид-иону. На полиядерное строение родийсодержащих фрагментов указывают частоты $\nu(\text{Rh-Cl}) \sim 329 \text{ см}^{-1}$ и $\nu(\text{Rh-}\mu\text{-Cl}) \sim 282 \text{ см}^{-1}$.

В области ниже 500 см^{-1} в спектре Na_2DODNBF имеется ряд колебаний, связанных с частотами $\delta(C^9=N^3-O) \sim 462$, $\delta(C^8=N^1 \rightarrow O) \sim 412$ и $\rho_{\text{пл}}(\text{NO}_2) \sim 394, 375 \text{ см}^{-1}$. Форма и интенсивность этих колебаний в спектре **30** резко изменяется, но значения частот незначительно: $\sim 453, 407, 387, 376 \text{ см}^{-1}$ [392]. Данные факты указывают на изменения в системе сопряжения лиганда. Очевидно, для соединения **30** это связано с входением в состав нескольких молекул лиганда, имеющих разную ориентацию в пространстве.

На наличие кристаллизационной и координированной воды в **30** указывает сильное поглощение в области $3000-3750 \text{ см}^{-1}$ с максимумом $\sim 3441 \text{ см}^{-1}$ и в области $1600-1700 \text{ см}^{-1}$ с

максимумом $\sim 1611 \text{ см}^{-1}$, подтверждающее вхождение в его состав молекул кристаллизационной и координационно-связанной воды [259, 356].

В комплексах s- и 3d-элементов с $[\text{DODNBF}]^{2-}$ -ионом по данным ИКС и РСА (см. глава 1, параграф 1.2) наблюдается большое число межмолекулярных коротких контактов, указывающих на наличие ММВС и вхождение молекул воды в качестве кристаллизационной межкристаллитной либо координированной. Из сопоставительного анализа результатов ИКС и спектров РСА выделяются основные типы структур комплексов, образуемых катионами s- и 3d-элементов с донорными атомами $[\text{DODNBF}]^{2-}$ -иона (таблица 2, стр. 41). Интересным фактом является одинаковый тип структур для некоторых комплексов s- и 3d-элементов, в частности, для комплексов Ba^{II} , Zn^{II} , Cd^{II} , Fe^{II} . Для соединения **30** наблюдается более сложное строение: по характеру и числу полос поглощения он близок к полиядерно-полилигандным структурам комплексов s-элементов.

Исследования соединения **30** с помощью спектроскопии ЯМР¹³С. Исследования методом ЯМР¹³С [239, 240, 242, 398] согласуются с выводами по данным ИКС. Наблюдаемое смещение сигналов атомов ¹³С в соединении **30** относительно сигналов ¹³С в $[\text{DODNBF}]^{2-}$ ионе затрагивает большинство координационных центров (таблица 45) [399], обозначенных в ИКС.

Таблица 45 – Положения сигналов (δ_{C} , м.д) в спектрах ЯМР¹³С растворов H_2DODNBF [101]*, Na_2DODNBF [399], **30** (DMCO-d6, CHCl_3 -d, T=273-173 K)

	δ_{C}			$\Delta\delta_{\text{C}} = \delta_{\text{H}_2\text{DODNBF}} - \delta_{\text{30}}$
	Na_2DODNBF	H_2DODNBF	30	
C^4	102.78	108.67	106.58	-2.09
C^9	147.75	146.71	143.18	-3.53
C^5	149.66	161.65	157.67	-3.98
C^6	122.79	126.02	124.05	-1.97
C^7	162.01	162.98	163.41	0.43
C^8	106.75	106.57	103.64	-2.93

Примечание 1 – смещение $\Delta\delta_{\text{C}}$ в соединении **30** вычислены по отношению к $\delta_{\text{C}} \text{H}_2\text{DODNBF}$ из-за того, что влияние катиона на $\delta_{\text{C}} [\text{DODNBF}]^{2-}$ незначительно.

В частности, смещение сигнала от атома C^5 , связанного с оксигруппой, в сильное поле ($\Delta\delta_{\text{C}} = -3.98$) указывает на участие в координации с ионами родия кислорода оксигруппы при C^5 . Незначительное смещение в сторону слабого поля сигнала от C^7 ($\Delta\delta_{\text{C}} = 0.43$) совместно с некоторым уширением сигналов от C^9 и C^8 наблюдается в результате изменения в длине связи C^9-C^8 вследствие координации с ионами родия атома N³ фуруксанового цикла. Сигналы от атомов C^4 и C^6 , связанных с нитрогруппами, претерпевают незначительные изменения, смещаясь в сильное поле ($\Delta\delta_{\text{C}} = -2.09$, $\Delta\delta_{\text{C}} = -1.97$), что указывает на слабую связь кислорода нитрогрупп с ионами родия. Очевидно, кислород нитрогрупп, в основном, участвует в образовании электростатических и водородных связей. Сигнал от атома C^7 , связанного со

второй оксигруппой, также изменяются слабо ($\Delta\delta_C = 0.43$). Очевидно, вторая оксигруппа участвует лишь в межмолекулярных взаимодействиях.

Таким образом, в процессе образования соединения **30** участвует большинство координационных центров иона $[\text{DODNBF}]^{2-}$. Координация к ионам родия осуществляется через атомы азота фуроксанового цикла и кислород оксигруппы при атоме C^5 , подобно нуклеоснованию аденину [297], а с помощью системы электростатических и водородных связей через кислороды нитрогруппы и одну из оксигрупп образует полиядерно-полилигандную структуру.

Исследования с помощью MALDI-TOF масс-спектропии. Данные по ИКС и ЯМР¹³C показывают, что в соединении **30** фуроксановый цикл сохраняется. Образование **30** затрагивает большинство координационных центров $[\text{DODNBF}]^{2-}$ иона и приводит к общему перераспределению электронной плотности с образованием связей по нескольким донорным центрам. В связи со сложностью протекающих процессов мы приводим исследования методом MALDI-TOF масс-спектропии [400] для уточнения состава и структуры продукта **30**.

По результатам элементного анализа продукт **30** является полиядерно-полилигандным (полимолекулярным): ему соответствует брутто-формула $\text{C}_{48}\text{H}_6\text{Cl}_{41}\text{O}_{67}\text{N}_{32}\text{Rh}_{34}$ или на основании спектрохимических данных $[\text{Rh}_4^{\text{III}}(\text{C}_6\text{N}_4\text{O}_8)_4\text{Cl}_{16}]_2 \cdot \text{Rh}_{26}^{\text{III}}\text{Cl}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Очевидно, одной из основных причин полимолекулярного состава **30** является способность соединения **1** катализировать процессы макроциклизации гетероциклов [106, 401, 402].

*Анализ MALDI-TOF масс-спектра*¹¹ соединения **30** (рисунок 90) показал, что наблюдается разница между пиками в масс-спектрах и молекулярной массой продукта по результатам элементного анализа $\text{C}_{48}\text{H}_6\text{Cl}_{41}\text{O}_{67}\text{N}_{32}\text{Rh}_{34}$. По-видимому, при ионизации происходит фрагментация комплекса **30** на осколочные ионы $[\text{RhC}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4+\text{H}]$ с m/z 378 (100%), $[\text{RhC}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_3]^{+*}$ с m/z 333 (40%) и $[\text{RhC}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5]^{+*}$ с m/z 290 (23%) (рисунки 90, 92). Образование осколочных ионов происходит без существенной перестройки в структуре исходной молекулы **30** и, поскольку в масс-спектрах исходной молекулы не наблюдается более тяжелых пиков, следовательно, структура может формироваться только из мономерных звеньев (рисунок 91).

В случае ионизации **30** (рисунок 91) связи между ионами родия и кислородом оксигруппы при C^5 разрываются с формированием мономерного фрагмента с m/z 362 (рисунки 90, 92). Последний, взаимодействуя с матрицей (1% раствор $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$ в EtOH) в соотношении 1: 1, формирует промежуточный продукт состава $[\text{RhC}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4+\text{H}]^{+*}$ с m/z 483 (рисунок 92,

¹¹ Обработка спектров проводилась в программном пакете «Structure Editor»

путь «а»). Пути его дальнейшей фрагментации, а также состав и структуры фрагментных ионов, имеют близкую аналогию с основными процессами фрагментации [403, 404, 241].

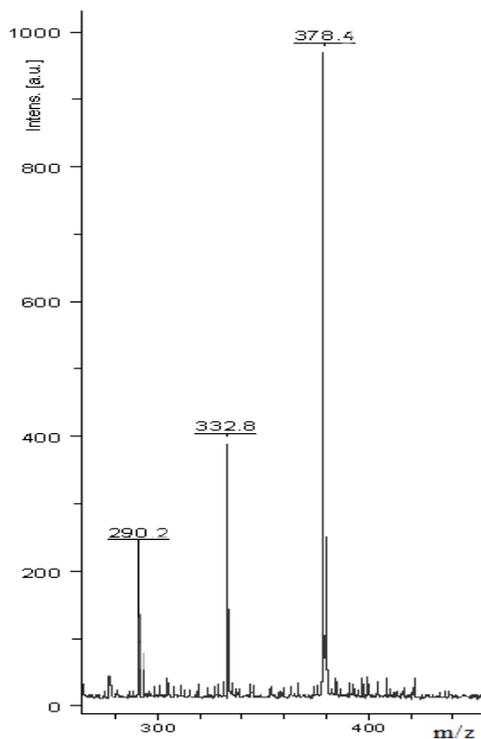


Рисунок 90 – MALDI-TOF масс-спектр **30**

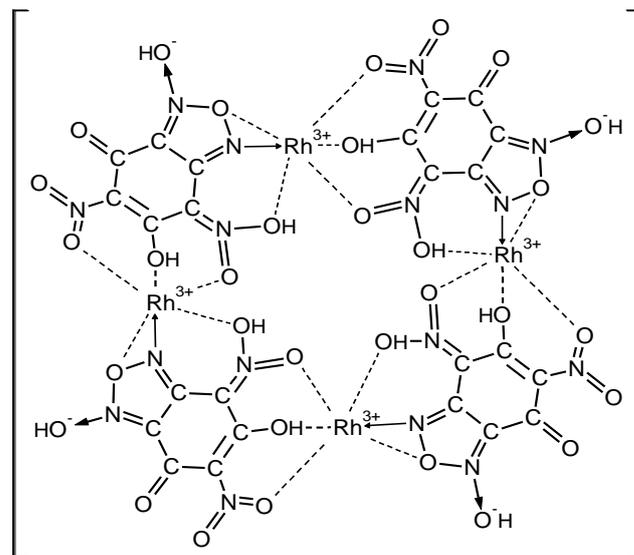


Рисунок 91 – Структурная формула координационного узла **30** без учета аквахлорокомплексов родия.

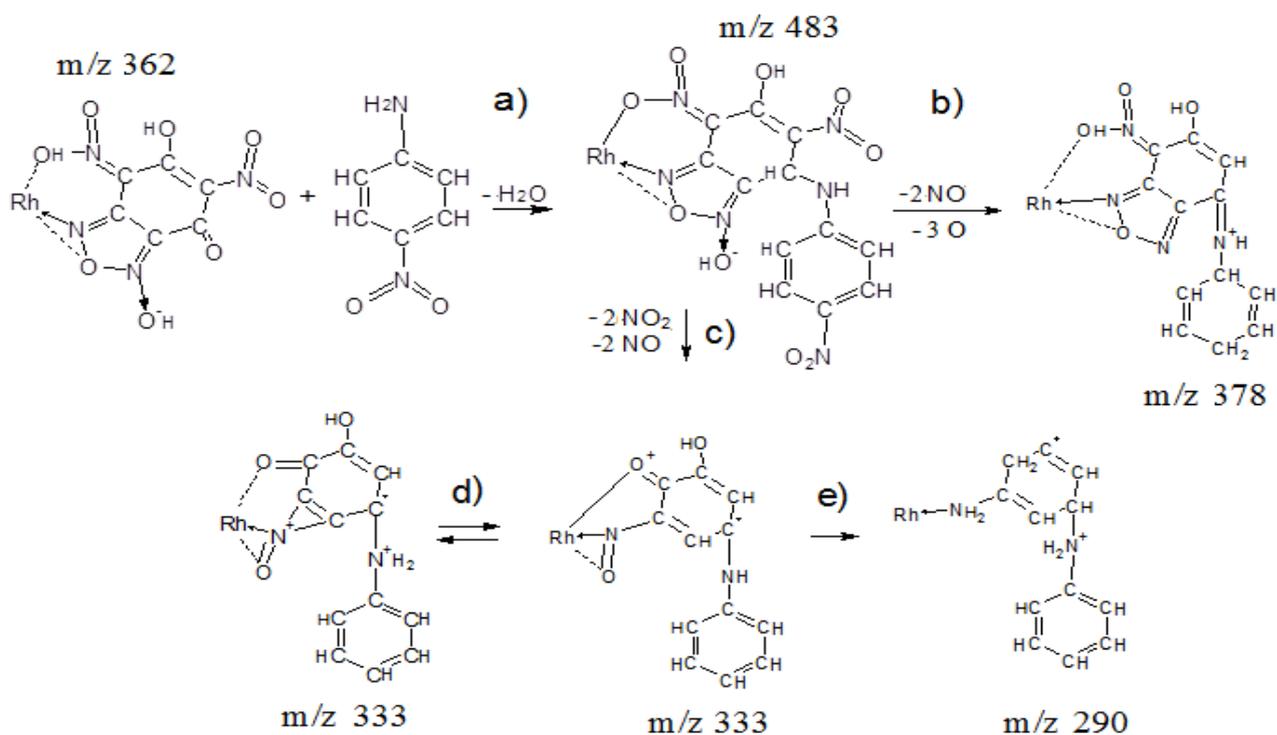


Рисунок 92 – Пути фрагментации соединения **30**

В MALDI-TOF масс-спектре **30** наиболее интенсивный (100%) пик для осколочного иона состава $[\text{RhC}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4+\text{H}]$ с m/z 378 (рисунки 90, 92) связан с фрагментацией иона с m/z 483 (рис. 92, путь «б»). В ходе процесса (рисунок 92, пути «а» и «б» [404] протекает отщепление:

1) из бензольного цикла и из *p*-нитроанилина – двух (-NO); 2) из бензольного цикла и из *p*-нитроанилина – двух (O); 3) из фуроксанового цикла – одного (-O).

Также реализуется направление распада иона с m/z 483 через раскрытие фуроксанового цикла (рисунок 92, путь «с»): 1) с элиминированием двух (-NO₂) из фуроксанового цикла; 2) с элиминированием двух (-NO) из бензольного цикла. В результате этих процессов формируется промежуточный ион $[\text{RhC}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_3]^{+*}$, проявляющийся в масс-спектрах в виде малоинтенсивного пика с m/z 333 (рисунки 90, 92). Не исключена также вероятность формирования его различных форм в процессах десорбции лазером с поверхности (рисунок 92, путь «d»). Пик наименее интенсивного осколочного иона $[\text{RhC}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2]^{+*}$ с m/z 290 (рисунки 90, 92) связан с распадом иона $[\text{RhC}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_3]^{+*}$ с m/z 333 (рисунок 92, путь «e»).

Из интенсивности пиков в MALDI TOF масс-спектре (рисунок 90) следует что «путь b» (рисунок 92) будет проходить намного легче, чем раскрытие фуроксанового цикла, и удаление кислорода (рисунок 92, пути c, d, e).

Таким образом, пути *фрагментации и фрагментные ионы согласуются со строением 30 в виде координационного макроцикла, представляющего собой полиядерно-полилигандный комплекс*, состоящий из мономерных звеньев с соотношением **Rh: [DODNBF]²⁻ = 1: 1** и сшитых между собой аквахлорокомплексами родия, являющимися кристаллизационными молекулами в упаковке полимолекулярного соединения. Если бы соединение **30** было смесью, то в его составе присутствовали несвязанные молекулы лиганда, которые брали для синтеза в избытке по отношению к соединению **1**. Однако этого не наблюдается. В результате метод масс-спектрометрии доказывает, что продукт **30** *не низкомолекулярный, а полимолекулярное соединение*:

- ✓ в масс-спектрах присутствуют только осколки фрагментации лигандов либо продукты взаимодействия осколков лигандов с матрицей (1% раствор C₆H₄N₂O₂ в EtOH), следовательно, структура формируется из мономерных звеньев;
- ✓ высокая молекулярная масса соответствует данным элементного анализа;
- ✓ основные пути фрагментации согласуются также с литературными данными.

Таким образом, анализ соединения **30** двумя независимыми методами (элементный и MALDI TOF масс-спектрометрия) показал идентичность результатов, которые позволили предложить его брутто-формулу C₄₈H₆Cl₄₁O₆₇N₃₂Rh₃₄ или $[\text{Rh}_4(\text{C}_6\text{N}_4\text{O}_8)_4\text{Cl}_{16}]_2 \cdot \text{Rh}_{26}\text{Cl}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а в совокупности со спектральными данными – структурную формулу (рисунок 101, стр. 113) [405].

Изучение взаимодействий соединений 3 и Na₂[DODNBF] в смешанных средах. Для сравнения и выявления отличий при взаимодействии разных хлоридных систем и ионов металлов исследованы также реакции между соединениями **3** и **Na₂DODNBF**. Высокого выхода

целевого продукта в реакциях только в воде, как с подкислением, так и без него с участием соединения **3** также не удается добиться и выход колеблется от 21% до 37%. [406, 407].

В рамках работы [376] методами квантовохимического моделирования с использованием данных электронной спектроскопии, рН-метрии и кондуктометрии подробно также рассмотрены причины низкого выхода целевых продуктов для системы «**Na₂DODNBF-H₂O-3**» [384, 408] и показано, что в условиях водной среды происходит образование различных комплексных форм (билигандные и биядерные, моноядерно-монолигандные) по разным донорным центрам в зависимости от концентрации исходных веществ.

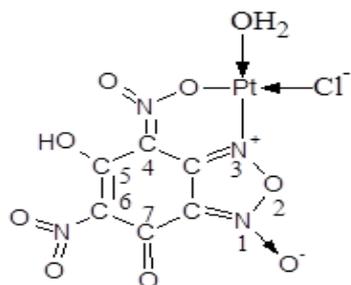


Рисунок 93 – Структурная формула **31** без учета молекул кристаллизационной воды

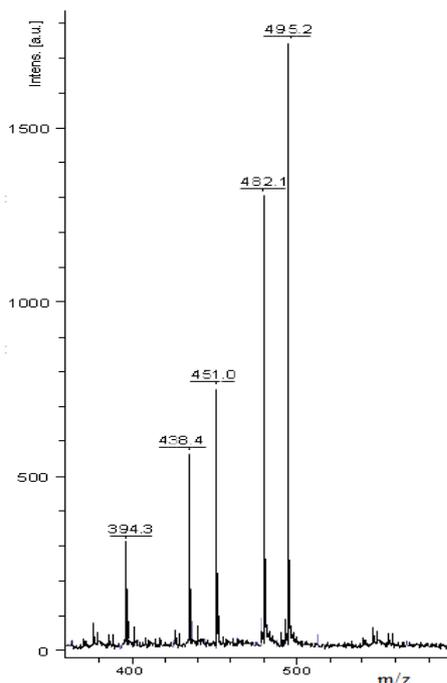


Рисунок 94 – MALDI-TOF масс-спектр **31**

Анализ MALDI-TOF масс-спектра соединения **31** (рисунок 94) показал, что при нанесении на матрицу (1% раствор $C_6H_4N_2O_2$ в EtOH) раствора комплекса в ДМСО происходит его взаимодействие с ней. В результате должен сформироваться молекулярный ион с m/z 572 $[PtC_{12}H_5N_6O_9 + H]^+*$ (рисунки 94, 95, путь «а»). Однако в масс-спектре появляются только пики:

Однако в водно-ацетоновой среде в твердую фазу выделен низкомолекулярный продукт **31** (рисунок 93) которому по результатам элементного анализа соответствует брутто-формула $C_6H_{23}ClN_4O_{19}Pt$ или согласно спектральным данным $[Pt(HC_6N_4O_8)(H_2O)Cl] \cdot 10H_2O$, являющийся моноядерно-монолигандным комплексом платины [405]. Вывод подтвержден совокупностью данных физико-химических методов (ЭС, ИКС, ЯМР¹³C, РФС, элементный анализ, TG/DSC- калориметрия,

MALDI-TOF масс-спектропия, РФА), которыми охарактеризовано соединение **31**. Часть физико-химических характеристик приведена в главе 2 (стр. 84-85) и на рисунке А.39, в таблице А.1 Приложении А.

Сравнение результатов ИКС продукта **31** с комплексами s-, d-элементов с $[DODNBF]^{2-}$ -ионом, изученных ранее методами ИКС и PCA [101, 103, 104] позволяют сделать вывод об изоструктурности его с комплексом $[SrDODNBF(H_2O)_4]$ (таблица 2, стр. 41): наблюдаются близкие частоты колебаний, характеризующие бензофуроксановый цикл и нитрогруппы.

Исследования методом MALDI-TOF масс-спектропии. Рассмотрим кратко данные по MALDI-TOF масс-спектропии соединения **31**.

m/z 495 (100%) – $[\text{PtC}_{12}\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_6+\text{H}]^{+*}$; m/z 482 (76%) – $[\text{PtC}_{12}\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_6+\text{H}]^{+*}$, m/z 451 (43%) – $[\text{PtC}_{12}\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_3+\text{H}]^{+*}$; с m/z 438 (32%) – $[\text{PtC}_{12}\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_3+\text{H}]^{+*}$, m/z 394 (12%) – $[\text{PtC}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}+\text{H}]^{+*}$ (рисунок 95). Это объясняется частичной фрагментацией молекулярного иона с m/z 572 (рисунок 95, пути «b» и «d»).

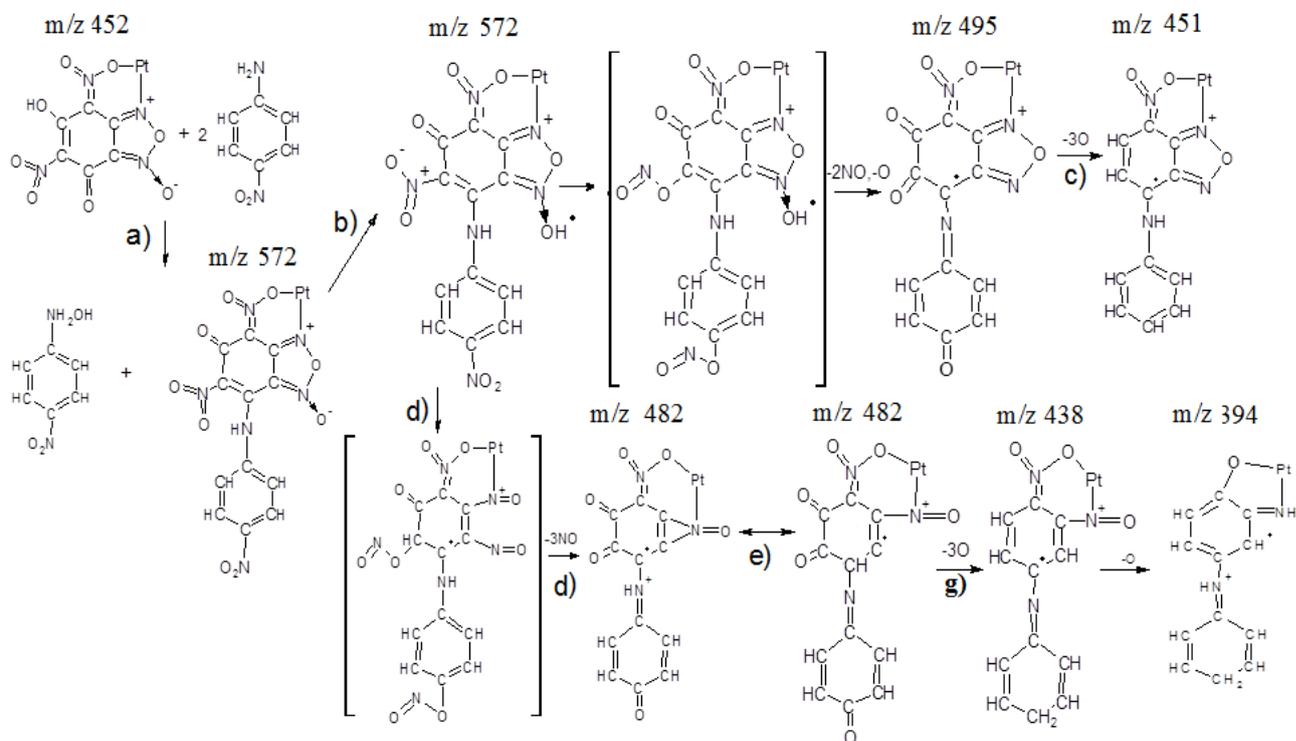


Рисунок 95 – Пути фрагментации соединения 31

Путь («b»). Наиболее интенсивный (100%) пик связан (рисунки 94, 95, путь «b») с фрагментацией иона $[\text{PtC}_{12}\text{H}_5\text{N}_6\text{O}_9+\text{H}]^{+*}$ с m/z 572 и формированием осколочного иона с m/z 495 состава $[\text{PtC}_{12}\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_6+\text{H}]^{+*}$ (100%). При этом наблюдаются: 1) потеря двух (NO) из свободной нитрогруппы бензольного цикла; 2) потеря одного (=O) из фуроксанового цикла.

Путь («с»). Менее интенсивный пик (43%) связан с формированием осколочного иона с m/z 451 (рисунок 94) общей формулы $[\text{PtC}_{12}\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_3+\text{H}]^{+*}$ (рисунок 95, путь «с») при дальнейшей фрагментации осколочного иона $[\text{PtC}_{12}\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_6+\text{H}]^{+*}$ (100%) с m/z 495.

Путь («d»). Происходит фрагментация молекулярного иона $[\text{PtC}_{12}\text{H}_5\text{N}_6\text{O}_9+\text{H}]^{+*}$ (m/z = 572) и формирование осколочного иона $[\text{PtC}_{12}\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_6+\text{H}]^{+*}$ с m/z = 482, 76 % (рис. 105, 106, путь «d»). Процесс связан с раскрытием фуроксанового цикла при лазерной ионизации и образованием промежуточного динитропроизводного, который теряя (N=O)-группы из фуроксанового цикла, замыкается. Одновременно происходит выделение двух (-NO)-групп: 1) через перегруппировку ($-\text{N}^+(\text{=O})-\text{O}^-$) в ($-\text{O}-\text{N}=\text{O}$) из пара-положения $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$; 2) (-NO)-группы из свободной (-NO₂)-группы бензольного цикла.

Путь («g»). Происходит фрагментация осколочного иона $[\text{PtC}_{12}\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_6+\text{H}]^{+*}$ с $m/z = 482$ и формирование осколочного иона $[\text{PtC}_{12}\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_3+\text{H}]^{+*}$ с $m/z = 438$, 32% при отрыве 3(-O) атомов из бензольного цикла. Далее этот ион фрагментируется до $[\text{PtC}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}+\text{H}]^{+*}$ (12%) с $m/z = 394$ (рисунки 94, 95, путь «g»). Небольшая интенсивность пика связана с тем, что в процессе облучения лазером элиминирование (-N=O)-группы от атома кислорода при C^4 происходит сложнее чем отрыв кислорода при C^5 и C^6 . Процесс более сложен, чем предыдущий (путь «d»), но протекает. Таким образом, анализ соединения **31** двумя независимыми методами (элементный и MALDI TOF масс-спектрометрия) показал идентичность результатов, которые позволили предложить его брутто-формулу, а в совокупности со спектральными данными – структурную формулу (рисунок 93).

Исследования кривых TG/DSC подтверждают индивидуальность соединения **31** (рисунок 96).

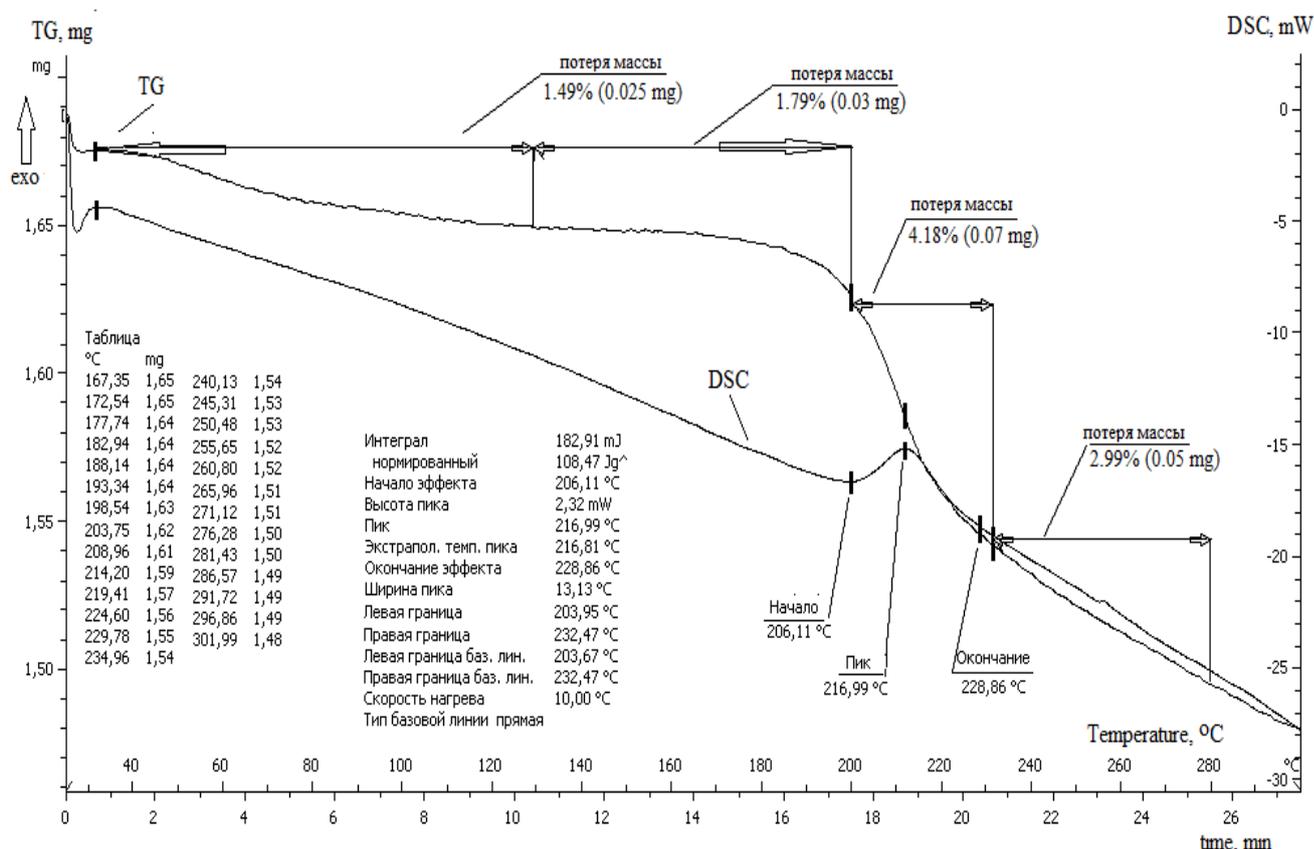


Рисунок 96 – TG/DSC–кривые нагревания образца **31**

Термолиз соединения **31** протекает плавно в интервалах температур 30.00-130.00 °C и 130.00-200.00 °C. Однако в отличие от соединения **30** потеря массы при термолизе соединения **31** невысокая; связана в основном с потерей кристаллизационной воды. На DSC-кривой образца при 216.19 °C наблюдается небольшой экзотермический эффект, связанный с разложением продукта. Небольшая потеря массы, очевидно, объясняется образованием нестехиометрического

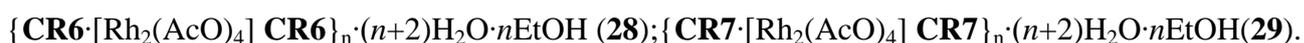
соединения платины с высокой температурой разложения. Таким образом, процессы термолитиза **30** и **31** различны, что также подтверждает разный состав и структуру.

5.5. Анализ результатов исследования

Таким образом, взаимодействия **1** или **4** с **CR5** определяется свойствами растворителей и соотношением исходных веществ. Взаимодействия **1** с **CR5** в происходит в этанольно-хлороформной среде и сопровождается образованием сложного блочного диамагнитного комплексного соединения **19** – $\{[\text{RhCl}_4(\text{OH}_2)] \cdot (\text{H}_3\text{O})_2(\text{CR5}) \cdot [\text{RhCl}_4(\text{OH}_2)]\}_n$ (рисунок 84). Присутствие в **CR5** трех типов кислородсодержащих донорных центров, различающихся по свойствам, приводит к дифференцированному комплексообразованию. Для эфирных и анизольных атомов кислорода типично связывание с кислотными фрагментами, в данном случае гидратированными протонами H_3O^+ . Анизольные атомы кислорода в **19** в образовании связей не участвуют. Соединение **19** является сложным комплексным соединением, состоящим из комплекса **CR5** с ионами гидроксония и хлорокомплексов Rh^{III} , связанных с экзоциклическими диэтоксифосфорильными фрагментами через кислород обеих фосфорильных групп молекулы **CR5**. Таким образом, наличие связей (P–C) в молекуле **CR5** затрудняет его окислительную деструкцию и способствует выделению в твердую фазу комплексов родия с молекулами **CR5**.

Взаимодействия соединения **4** с **CR5** происходит в этанольной среде и сопровождается образованием сложного блочного диамагнитного комплексного соединения **20** — $\{[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2(\text{CR5}) \cdot [\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]\}_n$ (рисунок 86). Присутствие в **CR5** трех типов кислородсодержащих донорных центров, различающихся по свойствам, приводит к дифференцированному взаимодействию с **4**. Для эфирных и анизольных атомов кислорода более типично связывание с кислыми центрами, в данном случае с молекулами H_2O . Однако анизольные атомы кислорода в в связывании не участвуют, что объясняется конформационной стабильностью звеньев, образованных фениленсодержащей структурой **CR5**. Соединение **20** является сложным комплексным соединением, состоящим из комплекса **CR5** с солекулами воды и ацетатных кластеров $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$, связанных с экзоциклическими диэтоксифосфорильными фрагментами через кислород обеих фосфорильных групп молекулы **CR5**.

Взаимодействие соединения **4** с **CR6** и **CR7** происходит в этанольной среде, сопровождается образованием блочных комплексов–ассоциатов и определяется свойствами растворителей и соотношением исходных веществ. Продукты **28** и **29** представляют ацетатные кластеры $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$, выступающие в роли строительных блоков при образовании супрамолекулярных ансамблей динитро- и диаминопроизводными **CR6** и **CR7**.

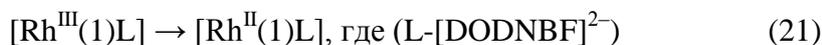


В случае взаимодействия соединения **1** с динитро- и диаминитропроизводными краун-эфиров **CR6** и **CR7** твердофазные продукты выделить не удалось. Образуются многокомпонентные трудноразделимые смеси смолообразных продуктов.

При этом в качестве альтернативы рассматривалась реакция соединения **1** на примере модельного соединения – гетероцикла в виде $[\text{DODNBF}]^{2-}$ иона, содержащего две нитрогруппы, окси- и гидроксигруппы. Фураксановый цикл также может участвовать в реакциях. Рассматривая состав и строение выделенного соединения **30**, следует подчеркнуть, что его нельзя отнести безоговорочно к классическим «вернеровским» комплексам. Поэтому вопросы о природе химической связи, как и степени окисления, количеству зарядов для подобного типа соединений довольно сложные. В комплексе **30** четко выявить степень окисления ионов родия невозможно, поскольку в состав лиганда входит протяженная система π -связей, способствующая «размазыванию зарядов».

Образование соединения **30** затрагивает большинство координационных центров лиганда с образованием $[\text{Rh}_4(\text{C}_6\text{N}_4\text{O}_8)_4\text{Cl}_{16}]_2 \cdot \text{Rh}_{26}\text{Cl}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — *полиядерно-полилигандного комплекса*, в котором, аквахлорокомплексы родия заполняют пространство между координационными макроциклами. Подобные комплексы формируют разного типа гетероциклы путем макроциклизации за счет комплексообразования с ионами металлов разных донорных центров, Примеры макроциклизации гетероциклов – бензилглиоксиматов (а-фурилглиоксиматов и а-аминодиоксиматов) в присутствие и под действием ионов Rh^{III} приведены, например, в [401, 402]. Подобного типа реакции макроциклизации известны и присутствие других ионов МПГ [409]. Примеров образования полиядерно-полилигандных комплексов путем макроциклизации гетероциклов при наличии, в том числе, ионов Rh^{III} , достаточно много.

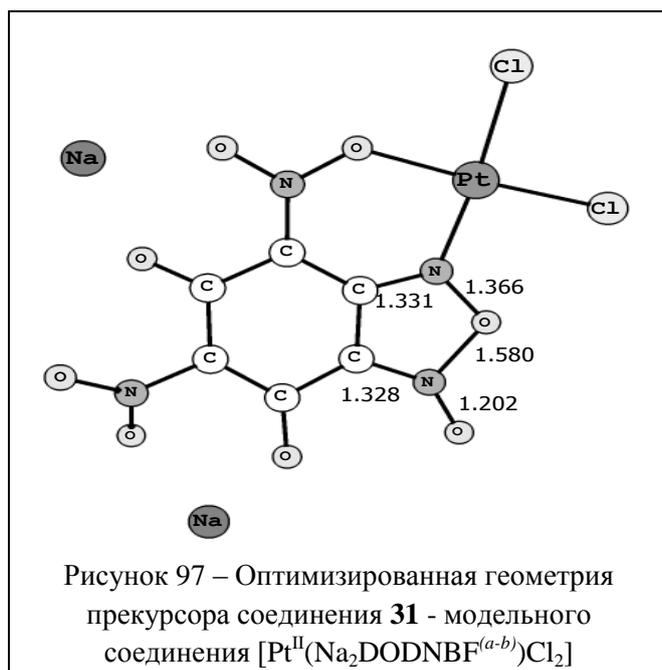
Очевидно, в проводимой реакции между соединениями **1** и Na_2DODNBF следующие факторы ответственны за образование данного продукта. Являясь кислотой с составом $\{(\text{H}_3\text{O})^+[\text{Rh}_n\text{Cl}_{3n+3}\text{H}_2\text{O}]\}$, соединение **1** служит источником гидротированных протонов и способствует процессам макроциклизации; полифункциональность $[\text{DODNBF}]^{2-}$ обеспечивает объемную координационную сферу. Далее, условия синтеза, в частности, низкокипящий Me_2CO (56°C) и невысокая температура синтеза ($\sim 50^\circ\text{C}$) способствуют тому, что полиядерно-полилигандные цепочки в соединении **1** не успевают разорваться, формируя объемные структуры, препятствующие восстановлению Rh^{III} , хотя $[\text{DODNBF}]^{2-}$ обладает редокс-активными свойствами. Данный факт подтвержден, например, моделированием процесса по уравнению 21



В водной среде значение свободной энергии перехода (+6.08 эВ), что соответствует стандартному потенциалу по водородному электроду (-1.76 В). Поэтому редокс-процесс может проходить только при повышении температуры до ~ 90-100° С [382].

Таким образом, замена азотсодержащих макрогетероциклов (**CR6** и **CR7**) на гетероцикл $[\text{DODNBF}]^{2-}$ ион, содержащий в качестве донорных центров в бензольном кольце две нитрогруппы, окси- и гидроксигруппу и фуроксановый цикл, в реакциях с соединением **1** ведет к макроциклизации лиганда при проведении процесса в Me_2CO и образованию полиядерно-полилигандного комплекса состава $[\text{Rh}_4(\text{C}_6\text{N}_4\text{O}_8)_4\text{Cl}_{16}]_2 \cdot \text{Rh}_{26}\text{Cl}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**30**). Формирование надмолекулярных структур осуществляется с участием нитро-, гидроксигрупп и фуроксанового цикла. Очевидно, что соединение **1** можно отнести к катализатору макроциклизации $[\text{DODNBF}]^{2-}$ иона.

В составе $[\text{DODNBF}]^{2-}$ -иона находятся разные высокоакцепторные донорные группы, способствующие процессам «окисления–восстановления», что в значительной степени влияет на характер продуктов реакции. Следующие факторы, по нашему мнению будут способствовать образованию продукта **31**.



Во-первых, условия синтеза: растворение соединения **3** в низкокипящем Me_2CO (56°С) способствует образованию молекулярного комплекса $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{Me}_2\text{CO}$ и начальной стабилизации Pt^{IV} . Добавление водного раствора Na_2DODNBF создает условия для перехода $\text{Pt}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Pt}^{\text{II}}$ согласно (уравнение 7) с равновероятным существованием в растворе хлорокомплексов Pt^{II} и Pt^{IV} [119]. Тем более такой переход смоделирован квантово-химически и термодинамически возможен [408] для водных сред.

Хелат $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{DODNBF}^{(a-b)})(\text{Solv})_2\text{Cl}_2]$ с координацией по а, b – центрам наиболее близок к экспериментальным условиям. Но получить его оптимизированную структуру (рисунок 97) удастся с удалением двух молекул растворителя и введением в систему двух катионов натрия по уравнению 22:



Присутствие соединения **3**, являющегося сильной апротонной кислотой в совокупности с редокс-активными нитро- и оксигруппами в $[\text{DODNBF}]^{2-}$, способствует переход у $\text{Pt}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Pt}^{\text{II}}$ согласно уравнениям 23:



В итоге $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{Na}_2\text{DODNBF}^{(a-b)})\text{Cl}_2]$ образуется при взаимодействии Na_2DODNBF с уже восстановленной формой $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{Solv})_2\text{Cl}_4]$ по уравнению 24:



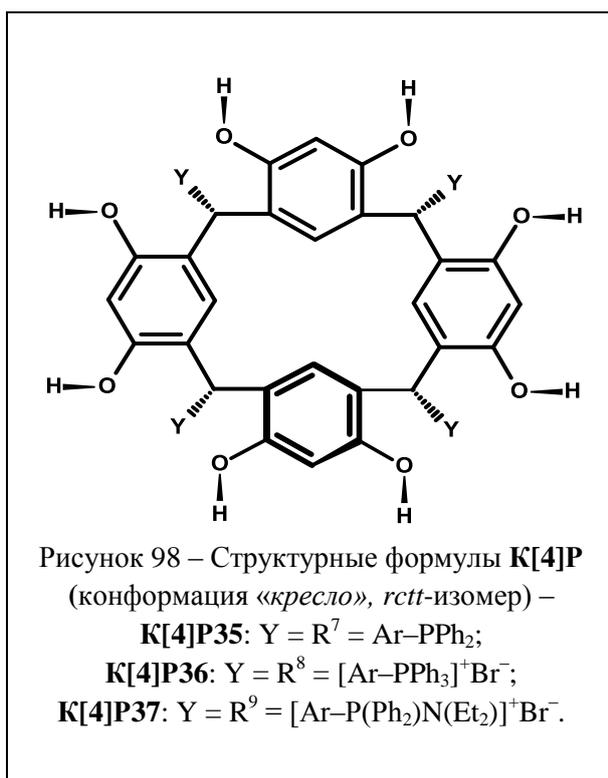
При этом, образование $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{Na}_2\text{DODNBF}^{(a-b)})\text{Cl}_2]$ по уравнению 22 более термодинамически выгодно ($\Delta G_p = 34.1$ кДж/моль), чем по уравнению 20 ($\Delta G_p = +87.2$ кДж/моль):



Таким образом, в случае замены соединения **1** на соединение **3** взаимодействие приводит к образованию низкомолекулярного хелата состава $[\text{Pt}(\text{HC}_6\text{N}_4\text{O}_8) (\text{H}_2\text{O}) \text{Cl}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**31**) (рисунки 93, 97). Высокая степень окисления иона платины не стабилизируется, если в состав лиганда входят фрагменты с сильными электроноакцепторными свойствами как нитрогруппы.

ГЛАВА 6. РЕАКЦИИ СОЕДИНЕНИЙ РОДИЯ(III), ДИРОДИЯ(II), ПЛАТИНЫ(IV) С P(III)-ПРОИЗВОДНЫМИ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНОВ

Среди многообразия органических и элементарноорганических веществ, представляющих интерес в качестве лигандов, выделяются фосфорорганические соединения, в частности, соединения P^{III} , выступающие как регуляторы активности и стабильности каталитически активной частицы, благодаря бифильности атома фосфора. Также соединения P^{III} играют активную роль как матрица в каталитическом процессе, определяя его селективность. Распространенными являются фосфиновые лиганды. По своей природе они менее основны по сравнению, например, с аминами. Это связано с большей диффузностью валентных орбиталей фосфора и его менее высокой электроотрицательностью [310] по сравнению с атомом азота. В реакциях, при координации двух и более фосфиновых лигандов, доминирующая роль принадлежит стерическим эффектам. Так, объемные третичные фосфины экранируют ион металла, что приводит к стабилизации степени окисления иона металла в соединениях. При этом мерой стерического объема выступает конический угол фосфинового лиганда [128].



Лиганды $K[4]P35$ – $K[4]P37$ представляют собой производные каликс[4]резорцинов с различными P^{III} -содержащими фрагментами (рисунок 98). Соединения актуальны для исследований в реакциях с ионами металлов тем, что у атома фосфора в фосфинсодержащей группе появляется сверхобъемный заместитель, который может создавать необычные стерические эффекты. $K[4]P35$ является производным каликс[4]резорцина, в котором по нижнему оболу молекулы введены арилдифенилфосфиновые группы.

Соединения $K[4]P36$ – $K[4]P37$ относятся к супрамолекулярным квазифосфониевым солям,

содержащим по нижнему оболу молекулы солевые структуры в виде соответственно арилтрифенилфосфониевобромидов и ариaldiэтиламинодифенилфосфониевобромидов (рисунок 98), изучение лигандного поведения которых в реакциях с ионами родия позволит сравнить свойства фосфиновых и фосфониевых групп. Сравнение поведения P- и P,N-функциональных центров в лигандах охватывает вопросы конкурентного связывания с ионами металлов, поскольку обладая свойствами мягкого и жесткого оснований, они способны к направленной

организации координационной сферы иона металла, построению полиядерных систем, перераспределению функций в каталитическом цикле.

Для каликс[4]резорцинов на процессы взаимодействия с другими веществами *кроме расположения функциональных групп по нижнему или верхнему ободу молекулы* может оказывать влияние его *конформационное состояние и конфигурационное расположение функциональных групп*. Для изомеров «конус» с цис-положением фосфинсодержащих групп относительно плоскости симметрии каликсрезорциновой матрицы (*rcsc-изомеры*) наблюдаются проблемы с выделением [206]. Поэтому для исследований использованы только соединения **K[4]P35–K[4]P37**, являющиеся *rcctt*-изомерами и имеющие конформацию «кресло».

Основной объект исследований – соединение **1**. Дополнительными объектами исследования являются соединения **3** и **4**. Для изучения зависимости реакции от связей Rh–Rh, природы аниона и стерического фактора при участии более объемных анионов, чем хлорид-ионы, использовалось соединение **4**. Для выявления отличий в характере взаимодействия разных хлоридных систем и разных ионов металлов представлены экспериментальные данные по изучению взаимодействия соединения **3** с **K[4]P35–K[4]P37**. Исследовались особенности взаимодействия различных фосфинсодержащих групп, включенных в состав каликсрезорциновой структуры, с соединениями **1, 3, 4**.

6.1. Реакции аква трихлорида родия(III), диаква тетрацетата родия(II) и тетра хлорида платины(IV) с P(III)-производными каликс[4]резорцинов

Взаимодействием соединений **1** и **K[4]P35** в Me_2CO и EtOH выделены соответственно продукты с составом $\{\text{K}[\text{4}]\text{P}35 \cdot 4[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{O}_2^-)_2(\text{Cl}^-)]\}$ (**32**) и $\{\text{K}[\text{4}]\text{P}35 \cdot [\text{Rh}_2\text{Cl}_6]\}$ (**35**). Взаимодействием соединений **3** или **4** с **K[4]P35** в Me_2CO получены продукты состава $\{\text{K}[\text{4}]\text{P}35 \cdot 2[\text{PtCl}_4]\}$ (**33**) и $\{\text{K}[\text{4}]\text{P}35 \cdot 2[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]\}$ (**34**). Взаимодействием соединений **3** или **4** с **K[4]P35** в EtOH получены продукты состава $\{\text{K}[\text{4}]\text{P}35 \cdot 2[\text{PtCl}_4]\}$ (**36**) и $\{\text{K}[\text{4}]\text{P}35 \cdot 2[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]\}$ (**37**) [312, 410-417]. Одинаковый состав наблюдается для продуктов **33** и **36, 34** и **37**. Продукты **32** и **35** имеют разный состав. Схема образования продуктов **32-37** представлен на рисунке 99.

Реакции **1, 3, 4** с **K[4]P36** и **K[4]P37** изучены в Me_2CO , поскольку фосфониевые соли, взаимодействуя с EtOH , превращают его в этилгалогениды [310]. Взаимодействием **1** с **K[4]P36** и **K[4]P37** в Me_2CO выделены соответственно продукты $\{\text{K}[\text{4}]\text{P}36' \cdot [\text{Rh}_2\text{Cl}_6]\}$ (**38**) и $\{\text{K}[\text{4}]\text{P}37' \cdot [\text{Rh}_2\text{Cl}_6]\}$ (**41**). Продукты состава $\{\text{K}[\text{4}]\text{P}36' \cdot 2[\text{PtCl}_4]\}$ (**39**), $\{\text{K}[\text{4}]\text{P}37' \cdot 2[\text{PtCl}_4]\}$ (**42**) и $\{\text{K}[\text{4}]\text{P}36' \cdot 2[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]\}$ (**40**) и $\{\text{K}[\text{4}]\text{P}37' \cdot 2[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]\}$ (**43**) выделены соответственно в реакциях **3** и **4** с **K[4]P36, K[4]P37** в Me_2CO [410, 413, 415, 416]. Схема образования продуктов **38-43** представлена на рисунке 100.

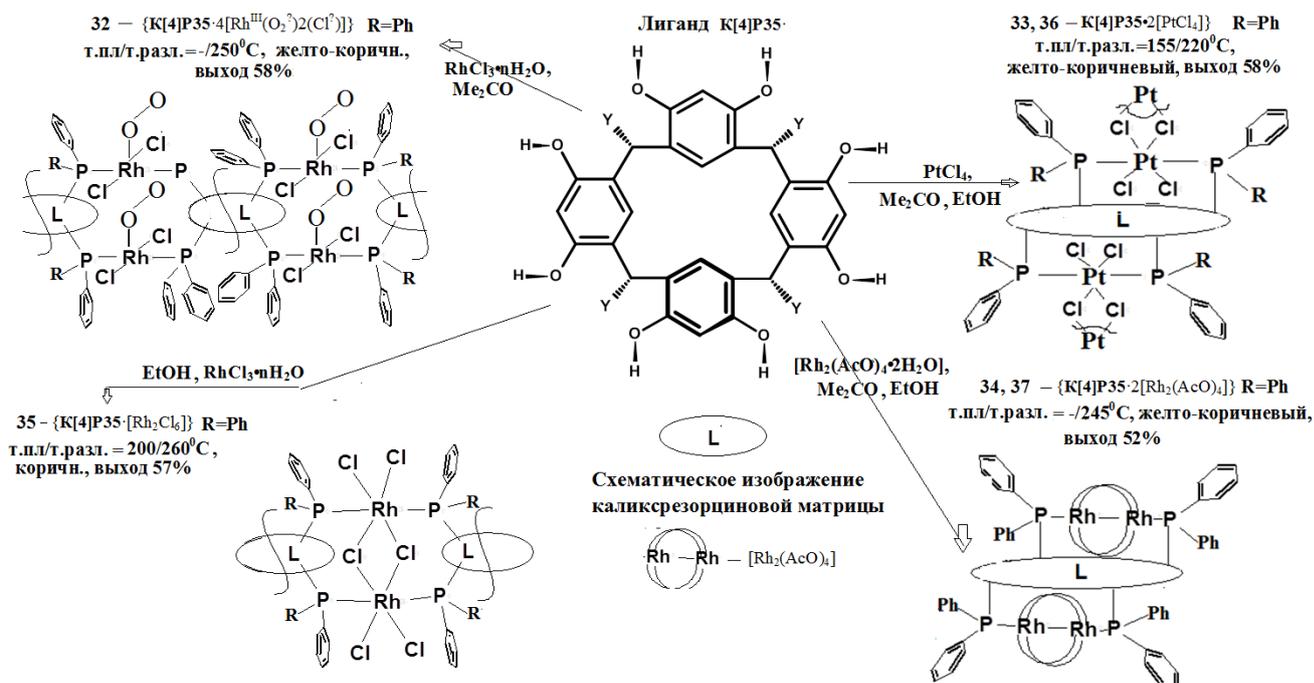


Рисунок 99 – Схема образования **32-37** в реакциях соединений **1, 3, 4** с **K[4]P35** ($Y = R^7 = Ar-PPh_2$ конформация «кресло», *rc*tt-изомер). Структурные формулы **32-37** (L – каликсрезорциновая матрица, связанная с арильным радикалом)

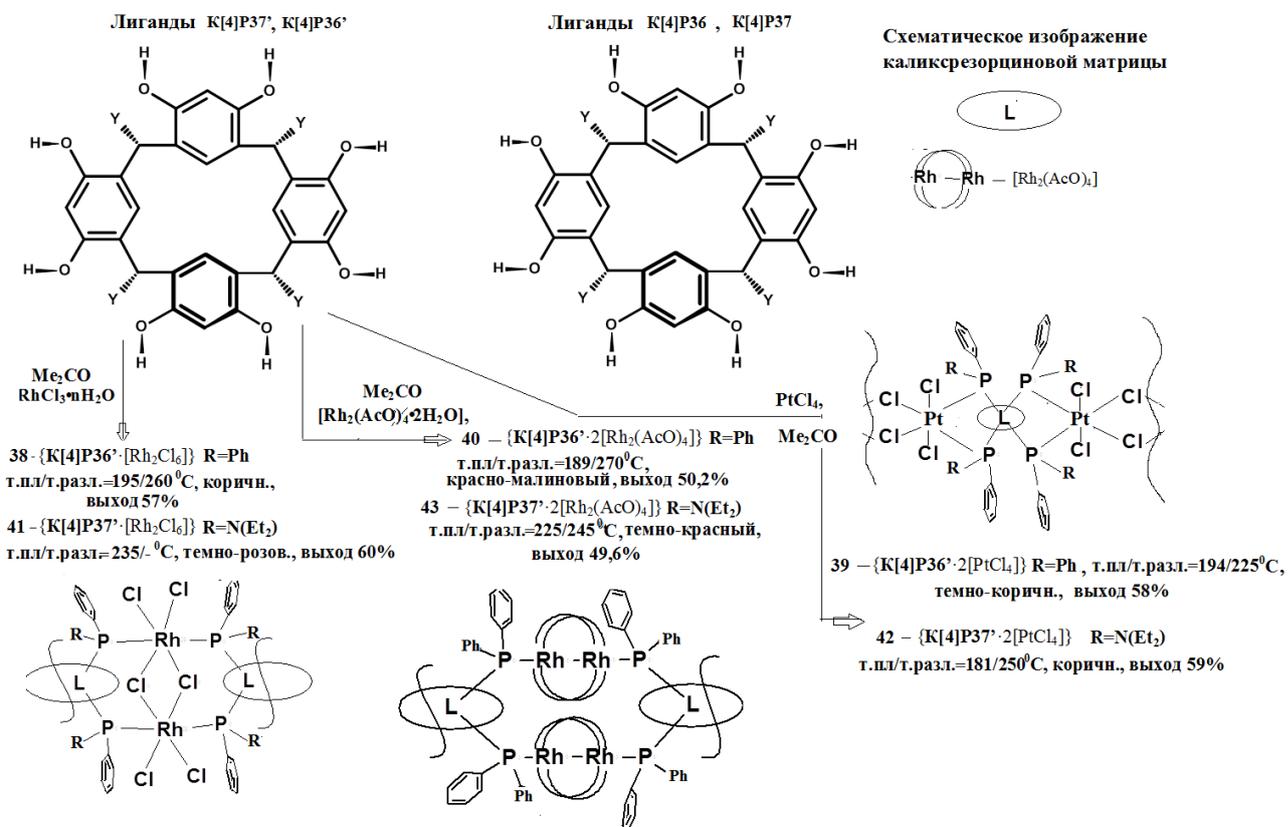


Рисунок 100 – Схема образования **38-43** в реакциях соединений **1, 3, 4** с **K[4]P36** ($Y = R^8 = [Ar-PPh_3]^+Br^-$) и **K[4]P37** ($Y = R^9 = [Ar-P(Ph)_2N(Et_2)]^+Br^-$). Структурные формулы продуктов **38-43** (L – каликсрезорциновая матрица, связанная с арильным радикалом): **K[4]P36'** ($Y = R^7 = Ar-PPh_2$) и **K[4]P37'** ($Y = R^{10} = Ar-P(Ph)N(Et_2)$) – продукты внутрисферных превращений **K[4]P36** и **K[4]P37** во время реакции; **K[4]P36-K[4]P37**, **K[4]P36'-K[4]P37'** – конформация «кресло», *rc*tt-изомер

Из вышепредставленных структурных формул и брутто-формул продуктов **32-43** следует, что значительное влияние на образование и состав стабильных продуктов оказывает растворитель.

Ряд аналитических характеристик продуктов **32-43**, указывающих на образование новых соединений, представлен на рисунках схем образования продуктов (рисунок 99, 100), в таблицах 46-48, на рисунках 101-104, 106-112, 114-123 и на рисунках А.40, А.41, А.44, А45 Приложении А. Часть характеристик представлена в главе 2 (стр. 86-90). В таблице 46 представлены результаты исследований соединений **32-43** методами электронной спектроскопии поглощения и спектроскопии ЯМР³¹P.

Таблица 46 – Аналитические характеристики соединений **32-43** по данным ЯМР³¹P, ЭСП

№	ЯМР ³¹ P: δ_P (м.д.); $\Delta\delta_P$ (м.д.); $^1J_{M-P}$ (Гц).	ЭСП (MeOH, ДМСО), λ_{max} , нм: $l = 1$ см; $v_{кюв} = 3$ мл; $C = 10^{-3}-10^{-4}$ М
К[4]P35	-7.00	220, 233, 237, 241, 284, 288, 300, 310 ($\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$; тетр.)
32	26.12; 33.12; 208	230–220, 245, 285 ($\pi \rightarrow \pi^*$, тетр.); 340, 530, 550 (ПЗ); 380, 410, 440 (d–d)
33(36)	25.47; 32.47; 3751.	230-270, 284 ($\pi \rightarrow \pi^*$, тетр.); 390, 420, 450, 500, 570, 590 [ПЗ, (d–d)]
34 (37)	25.00; 32.00; 213.	230, 285 ($\pi \rightarrow \pi^*$, тетр.); 380 (ПЗ); 550 [$\pi^*(Rh_2) \rightarrow \sigma^*(Rh_2)$], 400 [$\pi^*(Rh_2) \rightarrow \sigma^*(Rh-O)$]
35	25.98; 32.98; 163.	230–220, 245, 265, 285, 290 ($\pi \rightarrow \pi^*$, тетр.); 310, 340, 370, 400 (ПЗ); 415, 435, 450, 465, 475(d–d)
К[4]P36	22.00	204, 216, 222, 226, 274, 290 ($\pi \rightarrow \pi^*$, тетр.)
38	25.78; 3.78; 163.	220–240 ($\pi \rightarrow \pi^*$), 285 (тетр.); 310, 340 (ПЗ); 400, 450, 470 (d–d)
39	46.55; 24.55; 593.	250, 276, 296, 320 ($\pi \rightarrow \pi^*$, тетр.); 344, 365, 400, 450, 497, 570, 600 [ПЗ+ (d–d)],
40	24.00; 2.00; 235.	285 (тетр., $\pi \rightarrow \pi^*$); 380, 390 (ПЗ); 550, 530 [$\pi^*(Rh_2) \rightarrow \sigma^*(Rh_2)$], 465, 440 [$\pi^*(Rh_2) \rightarrow \sigma^*(Rh-O)$].
К[4]P37	45.37	220, 233, 237, 241, 276, 288 ($\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$); 300, 310 (тетр.)
41	71.00; 25.63; 140.	220–240, 285, 305, 320 ($\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, тетр. + ПЗ); 410, 420, 430 (d–d)
42	23.86; –21.51; 862.	232, 262, 276, 296, 316 ($\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, тетр.); 344, 365, 464, 497, 570, 590 [ПЗ + (d–d)].
43	29.76; –15.61; 488.	295 (тетр., $\pi \rightarrow \pi^*$); 370, 395 (ПЗ); 547, 532 [$\pi^*(Rh_2) \rightarrow \sigma^*(Rh_2)$], 465, 440 [$\pi^*(Rh_2) \rightarrow \sigma^*(Rh-O)$].

Примечание 1 – $\Delta\delta_P = \delta_P(K) - \delta_P(L)$: разница в химических сдвигах комплекса (К) и лиганда (L);

Примечание 2 – Предполагаемое отнесение переходов в ЭСП дано на основе [125, 129, 233, 241, 294, 323, 344, 343, 357, 367]

В таблицах 47-48 представлены результаты исследований соединений **32-43** методом колебательной спектроскопии. Отметим, что в таблицах 47-48 все ароматические радикалы ($-C_6H_5-$), ($-C_6H_4-$), ($-C_6H_2(OH)_2-$), входящие в системы **К[4]P35**, **К[4]P36**, **К[4]P37**, обозначены как Ar.

Таблица 47 – Основные колебательные частоты соединений **32-43** в области 600-100 см⁻¹ (осуш. вазел. масло)

№	$\nu(\text{Pt}-\text{Cl}_{\text{term}})$ или $\nu(\text{Rh}-\text{Cl}_{\text{term}})$	$\nu(\text{Pt}-\mu-\text{Cl})$ или $\nu(\text{Rh}-\mu-\text{Cl})$	$\nu(\text{Pt}-\text{P})$ или $\nu(\text{Rh}-\text{P})$	ИКС, см ⁻¹ : $\nu_s(\text{Rh}-\text{O})/\nu_{\text{as}}(\text{Rh}-\text{O})$; СКР, см ⁻¹ : $\nu(\text{Rh}-\text{Rh})$.	$\nu(\text{P}-\text{C}_{\text{Ar}})$, $\delta(\text{PC}_{\text{Ar}})$, $\delta(\text{CCC})_{\text{Ar}}+\delta(\text{CCO})_{\text{Ar}}$ +{macrocyclic vibrations}
К[4]P35					557, 540, 509, 473, 429, 419, 332, 321, 247, 184
32	335		225, 210.		538, 420, 399, 304, 266, 253
33 (36)	345	263	233, 220;		537,475, 432, 317, 302, 201, 128, 120
34 (37)			233, 220	336 / 378 СКР: 316, 349	540, 475, 448, 432, 317, 302, 270, 256, 248, 201, 128, 120
35	360, 339	288	205,191		540, 436, 418, 266, 248, 225, 171
К[4]P36	-	-	-	-	539, 496, 473, 428, 419, 322, 251, 178, 105.
38	340,320	274	204, 191		536, 436, 266, 248, 225, 171
39	390, 365, 344.	262	232, 225.		555, 533, 497, 479,464,433,411, 190
40			228, 216.	352, 342 /387, 379; СКР: 318, 349	550, 530, 490, 461,430,412, 329, 203
К[4]P37					550, 473,421,326,249,178,115.
41	350, 335	270	212, 200		495, 471,250,229,171,115
42	348, 320	262	232, 225		552, 530, 500, 497, 476, 435, 420, 410, 248, 216, 200
43			228	342 / 383; СКР: 308, 340	556, 500, 490, 460,430,416,255,181,121

Таблица 48 – Основные колебательные частоты соединений **32-43** в области 4000-800 см⁻¹ (осуш. вазел. масло)

№	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{CC})_{\text{Ar}}$ / $\nu(\text{CC})_{\text{Ar}}$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	$\nu(\text{P}-\text{Ar}) +$ $\delta(\text{CH})_{\text{CH}}$ / $\nu(\text{P}-\text{Ar}) +$ $\delta(\text{CH})_{\text{CH}} +$ $\nu_s(\text{COO})$	{ $\nu(\text{Ar}), \nu(\text{CH})_{\text{CH}}$, $\nu(\text{CC})$, $\nu(\text{C}_{\text{Ar}}\text{O})$, $\nu(\text{CH})_{\text{Ar}}$ } + $\nu(\text{CCC})_{\text{Ar}} +$ $\delta[\text{P}(\text{Ar})]$	{ $\delta[\text{P}(\text{Ar})] + \delta(\text{Ar})$, $\nu(\text{CH})_{\text{CH}}$, $\nu(\text{CC})$, $\nu(\text{CO})_{\text{Ar}}$, $\nu(\text{CCC})_{\text{Ar}}$, $\nu(\text{CCO})_{\text{Ar}}$ } / $\nu(\text{PNC})$	{ $\nu(\text{Ar})$, $\nu(\text{COC})_{\text{Ar}}$, $\nu(\text{CC})_{\text{Ar}}$, $\delta(\text{CH})_{\text{Ar}}$ } + $\nu(\text{P}-\text{C}_{\text{Ar}})$, $\delta(\text{PC}_{\text{Ar}})$ / $\nu(\text{NCC})$
К[4]P35	3198	1600, 1518.	1438, 1305, 1403	1160, 1157, 1119.	1091, 1007, 998, 974, 926	846, 837, 800, 790, 745, 695, 617
32	3180	1599	1305, 1403	1160, 1157, 1118	1087, 1017, 997, 975; $\nu(\text{O}-\text{O}) \sim 1027$ (СКР ~ 1001)	845, 834, 803, 750, 695
33 (36)	3300	1605	1290, 1470, 1440	1160, 1157, 1115	1050, 1030, 1000, 920.	847, 837, 800, 793, 721, 695
34 (37)	3357	/1598, 1520, 1575	/1438, 1307, 1401	1160, 1154, 1120.	1094, 1019, 998, 977, 932.	846, 837, 801, 793, 721, 695.

Продолжение табл. 48

1	2	3	4	5	6	7
35	3171	1599	1305, 1403	1160, 1157, 1120	1088, 1017, 998, 975, 933.	846, 837, 800, 750, 693, 617
K[4]P36	3200	1589	1300, 1463	1163, 1158, 1119	1091, 1007, 998, 980, 933	843, 837, 801, 740, 721, 694.
38	3400, 3230	1620	1302, 1468, 1390	1157, 1163, 1120	1088, 1019, 998, 975, 933	846, 837, 800, 723, 695
39	3405	1601, 1504, 1485		1187, 1163, 1109	1074, 1047, 1023, 1009, 956, 926	848, 837, 800, 752, 728, 693
40	3400, 3175	/ 1588, 1510, 1550	/ 1462, 1305, 1400	1160, 1154, 1109.	1085, 1050, 1011, 956, 900.	847, 830, 800, 780, 722, 700
K[4]P37	3170	1615, 1600	1299, 1463, 1403,	1165, 1156, 1120	1100, 1070, 1065 / 1020	860, 845, 802, 755, 725, 694 / 940
41	3200	1600	1301, 1480, 1390	1162, 1155, 1140	1087, 1015 / 1025	855, 830, 800, 761, 759, 710, 690 / 948
42	3400	1600, 1565	1310, 1472, 1394,	1180, 1170, 1120	1080, 1050, 1040 / 1020	855, 830, 800, 770, 750, 710, 690 / 940
43	3300	/ 1591, 1502	/ 1462, 1293, 1400	1158, 1130, 1109	1073, 1050, 1011 / 1020	846, 827, 790, 750, 725, 697 / 945

Продукты **32-43** растворяются полностью в ДМСО, ДМФА, частично в $C_2H_4Cl_2$, $CHCl_3$, MeOH; электропроводность **32-43** (χ , $S \cdot 10^{-6} / \text{см}$): $\sim 154 \div 152$ в ДМСО (для ДМСО ~ 152).

6.2. Продукты реакций акватрихлорида родия(III), диакватетраацетата диродия(II) и тетрахлорида платины(IV) с арилдифенилфосфиновым производным каликс[4]резорцина в этаноле и ацетоне

В ИКС для продуктов **32-37** в интервалах $650-800 \text{ см}^{-1}$, $510-560 \text{ см}^{-1}$, $410-480 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы, относимые в спектрах третичных фосфинов к валентным и деформационным колебаниям связей P-C и P-C_{Ar} [166]. Данные факты указывают на сохранение фосфорсодержащих групп и связей P-C и P-C_{Ar} в синтезированных продуктах. В качестве примера приведены фрагменты ИКС лиганда **K[4]P35** и комплексов **32**, **34**, **37** в области волновых чисел $800-500 \text{ см}^{-1}$ (таблицы 47-48, рисунок 101). Колебания связей P-C и P-C_{Ar} в интервале $410-480 \text{ см}^{-1}$ более четко проявляются в низкочастотных ИКС (таблица 47; рисунки 107, 111, 116, 122).

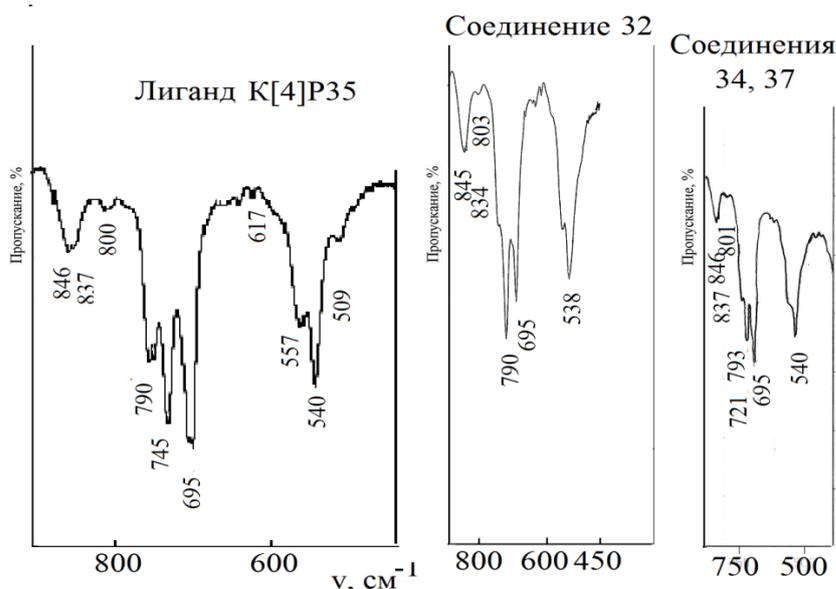


Рисунок 101 – Фрагменты ИКС соединений **K[4]P35** и **32, 34, 37** (осуш. вазелин. масло)

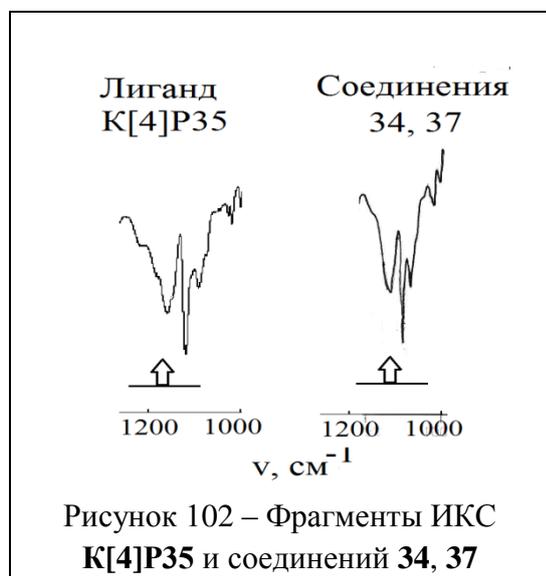


Рисунок 102 – Фрагменты ИКС **K[4]P35** и соединений **34, 37**

(рисунок 101) и ИКС **K[4]P35, 34** и **37** в области волновых чисел 1170-1120 cm^{-1} (рисунок 102)

Конформационное состояние **K[4]P35** в процессе реакции практически не меняется. В ИКС для *rect*-изомеров **K[4]P35** и **32-37** в конфигурационно-зависимой области наблюдается комплекс конформационно-чувствительных колебаний супрамолекулы соответственно в виде двух максимумов поглощения в интервалах 1170-1130 cm^{-1} и дублета в интервалах 870-820 cm^{-1} (таблица 48). В качестве примера приведены фрагменты ИКС **K[4]P35, 32, 34, 37** в области волновых чисел 870-820 cm^{-1}

Спектры ЯМР¹H продуктов **32-37** уширены, однако сравнительное рассмотрение со спектром **K[4]P35** позволило выделить сигналы конформационно-зависимых протонов. В спектре ЯМР¹H **K[4]P35** наблюдается двойной набор сигналов *орто*- и *мета*-протонов резорцинольного кольца. Обнаруживаются два синглетных сигнала в области 5.77 м.д. и 6.55 м.д., относящихся к *орто*-протонам резорцинольного кольца. *Мета*-протоны резорцинольного кольца проявляются в виде перекрестных синглетов в области 6.35 м.д. Протоны метиновой группы дают сигналы в области 5.91 м.д. В спектрах ЯМР¹H **32-37** (ДМСО-d₆/CHCl₃-d) в результате комплексообразования наблюдается удвоение сигналов конформационно зависимых протонов резорцинольных колец в вышеозначенных областях: (δ , м.д.): 5.81 с (4H; CH); 5.77-5.78 2с (2H; *o*-C₆H₂); 5.83-5.92 2с (2H; *m*-C₆H₂); 6.21-6.39 м (2H *o*-C₆H₂; 2H; *m*-C₆H₂).

Для подтверждения факта комплексообразования проведены также сравнительные исследования продуктов реакции **32-37** и исходных соединений методами рентгеновской дифракции XRD и TG/DSC либо дериватографии. В качестве примера представлена дифрактограмма и дериватограмма комплекса **32** (рисунки 103-104).

На дифрактограмме соединения **1**, снятого в инертной атмосфере (рис. 103b), наблюдаются отчетливые пики, соответствующие этим кристаллическим фазам, с наиболее интенсивными интерференционными пиками в области углов рассеяния 2θ 14° , 17° и 25.5° . На дифрактограмме соединения **1**, снятого в атмосфере воздуха (рисунок 103c), данные рефлексы (уширенные) также присутствуют. В соединении **K[4]P35** (рисунок 103a, синяя кривая) наиболее интенсивная интерференционная картина наблюдается в области углов рассеяния 2θ от 12° до 22° и при 50° . Все рефлексы на кривой интенсивности рентгеновской дифракции уширены указывающие на небольшие размеры частиц.

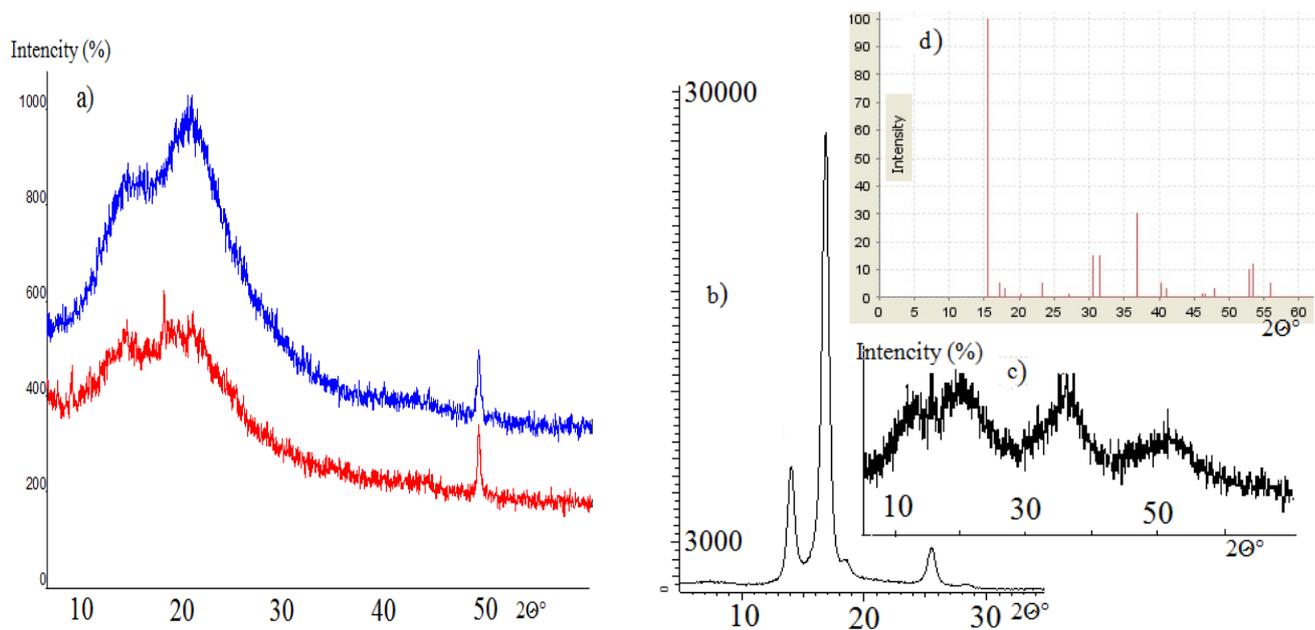


Рисунок 103a – Экспериментальные дифрактограммы для исследуемых образцов: красная – соединение **32**; синяя – соединение **K[4]P35**, Рисунок 103b, 103c, 103d – Экспериментальные дифрактограммы соединения **1**: b) в инертной атмосфере, c) в атмосфере воздуха; d) данные для **RhCl₃** (International Centre for Diffraction/ All rights reserved (наиболее интенсивные пики – 15.5° , 30° , 36°)).

Съемка при неподвижных образцах, кривые сдвинуты друг относительно друга по оси интенсивностей для наглядности. (Oy – интенсивность в относительных единицах, ось Ox – угол рассеяния, 2θ , град)

В соединении **32** (рисунок 103a, красная кривая) наиболее интенсивная интерференционная картина также наблюдается в области углов рассеяния 2θ от 12° до 22° и при 50° . Все рефлексы на кривой интенсивности рентгеновской дифракции уширены, указывающие на небольшие размеры частиц. Однако наблюдается смещение или изменение вида интерференционных пиков, как и падение интенсивности пиков. В соединении **32**

наблюдается сохранение пика в области углов рассеяния 2θ при 50° . Интерференционная картина в спектрах соединений **32** и **1** также существенно отличается (рисунки 103а, 103б, 103с). Таким образом, дифрактограмма продукта **32** (рисунок 103а, красная кривая) существенно отличается по числу и положению интерференционных пиков от таковых для чистых компонентов (соединения **1** и **K[4]P35**). Анализ совокупности данных показывает, что механохимическое активирование смеси соединений **K[4]P35** и **1** в растворе приводит не только к гомогенному распределению обеих компонент в массе, но и образованию нового устойчивого продукта постоянного состава — соединению **32**.

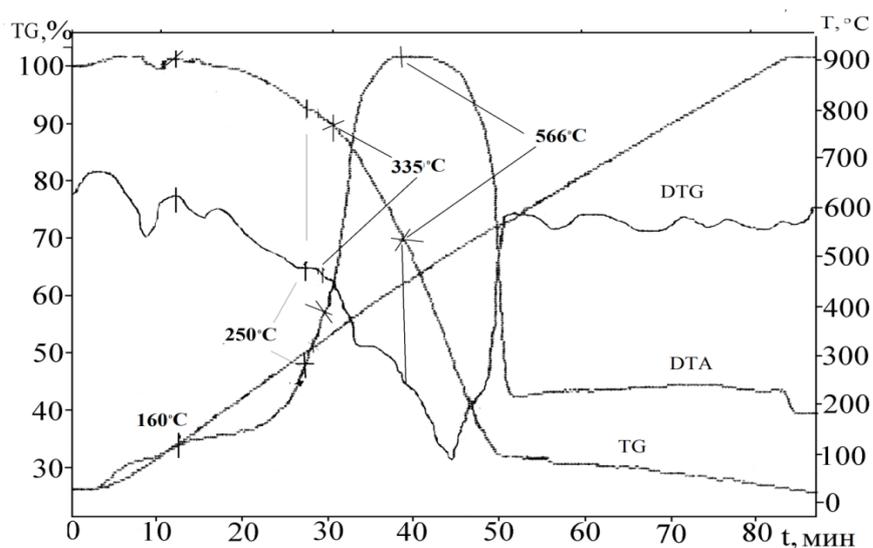


Рисунок 104 – Дериватограмма соединения **32**

Дериватограмма соединения **32** типична для внешнесферных комплексов соединений металлов с **K[4]P**, содержащих водородные связи (рисунок 104). Разложение продукта происходит в две ступени и этому соответствует два интервала $160\text{--}355^\circ\text{C}$ и $355\text{--}566^\circ\text{C}$.

В интервале $160\text{--}355^\circ\text{C}$ потеря массы соответствует образованию и потере легко летучих продуктов разложения комплексного соединения (найдено $\sim 11.3\%$; вычислено 11.27%). Исходя из анализа кривой DTA, комплекс плавится с разложением при 250°C . В интервале $355\text{--}566^\circ\text{C}$ происходит основная убыль массы (найдено $\sim 56.2\%$, вычислено 56.19%), связанная с дальнейшими термоокислительными процессами деструкции лиганда и продуктов разложения комплекса родия. Суммарная потеря массы и твердый остаток (найдено \sim , вычислено) составляют 67.5 , 67.68% и 32.0 , 32.29% . Термически устойчивый остаток ($\text{Rh}_2\text{O}_4\text{Cl}_8$) представляет собой смесь нестехиометрических соединений родия с кислородом и хлором.

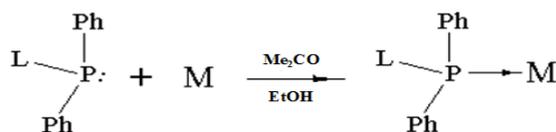


Рисунок 105 – Схема образования комплексов **33-37**
(**M** – ион металла; **L** – каликрезорциновая структура с арильным радикалом)

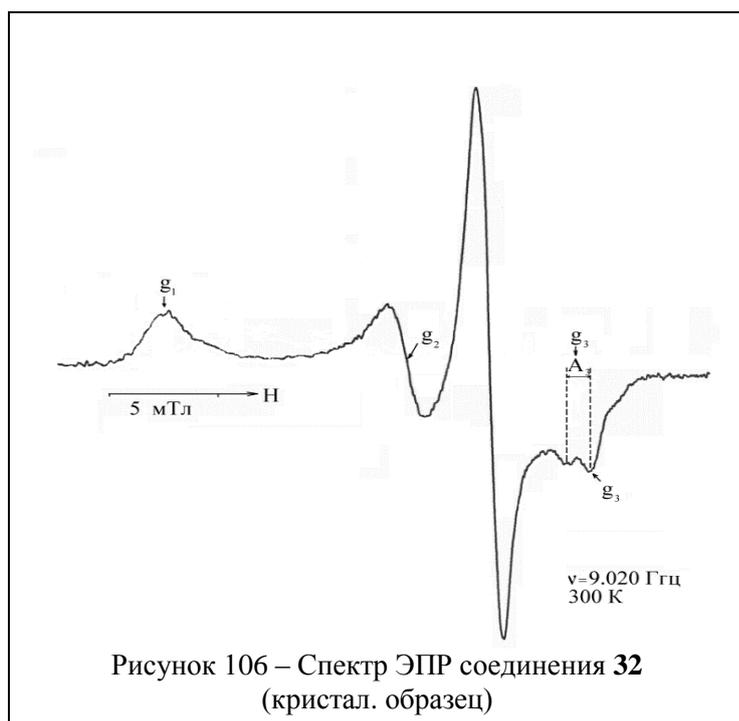
Комплексы **33-37** являются устойчивыми диамагнитными соединениями неионного типа. Они образуются (рисунок 105) по механизму нуклеофильного замещения или присоединения – в зависимости от исходного (**1**, **3**, **4**) соединения – за счет донорно-акцепторного взаимодействия между

ионами металлов соединений и атомов фосфора дифенилфосфиновых групп лиганда **K[4]P35**. Комплекс **32** по данным спектроскопии ЭПР парамагнитный.

6.3. Сравнительная характеристика комплексов родия(III) с арилдифенилфосфиновым производным каликс[4]резорцина в ацетоне и этаноле

Физико-химические характеристики соединения **32**.

В спектре ЭПР обнаруживается сигнал от системы с неспаренным электроном, отнесенный, согласно ряду источников [113, 351-354], по виду и значениям g -факторов ($g_1 = 2.103$, $g_2 = 2.028$, $g_3 = 1.974$, $\langle g \rangle = 2.035$) к частице вида $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{O}_2^-)]$ (рисунок 106).



Низкие значения $\langle g \rangle$ фактора и константа СТС (20.5Э) указывают на существенный вклад орбиталей лиганда (O_2^-) в орбиталь неспаренного электрона: в соединении **32** лиганд (O_2^-) находится на аксиальной оси симметрии, фосфорсодержащие лиганды – на экваториальной оси симметрии. В противном случае СТС имело бы порядок нескольких тысяч [326].

Спектры ЭПР с ромбичностью g_1 , $g_2 > 2$, $g_3 < 2$ получены для пероксокомплексов Rh^{III} с рядом сложных

супрамолекулярных лигандов [113, 351, 352, 354], в частности, для комплекса $[(\text{tetraphenylporphyrin})\text{Rh}(\text{O}_2^-)(\text{PPh}_3)]$ [418]. Напротив, для свободного резорцид-радикала $\langle g \rangle = 2.0038$ [20]. Для комплексов Rh^{II} , как и для катион-радикальных кластеров $(\text{Rh}_2)^{\text{V}}$ и $(\text{Rh}_2)^{\text{I}}$, $\langle g \rangle$ обычно имеет более высокие значения (≥ 2.2) [327-332]. Исследования кристаллов, содержащих различные родиевые центры (Rh^{I} , Rh^{II} , Rh^{III}), подтверждают подобные значения $\langle g \rangle$ -факторов [327, 333, 334]. По данным ЭПР можно заключить, что комплекс **32** имеет ромбическое искажение координационного полиэдра.

ИК спектроскопия. Образование пероксокомплекса $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{O}_2^-)]$ со связями $\text{Rh}-\text{O}-\text{O}$ подтверждается данными колебательной спектроскопии: в ИКС комплекса **32** частота $\nu(\text{O}-\text{O})$ находится при $\sim 1027 \text{ см}^{-1}$, в то время как для аддуктов молекулярного дикислорода частота $\nu(\text{O}-\text{O})$ обычно наблюдается в интервалах $\sim 1555-1580 \text{ см}^{-1}$ [259, 353] (таблица 48). В СКР частота $\nu(\text{O}-\text{O})$ присутствует в виде интенсивной синглетной линии 1030 см^{-1} . Таким образом,

значения частот $\nu(\text{O}-\text{O})$ подтверждают понижение порядка связи в молекуле диклорода с превращение в (O_2^-) .

Присутствие в соединении **32** фрагмента (O_2^-) в принципе может вызывать окисление дифенилфосфиновых групп. Если таковое происходит, то в ИКС должна появиться полоса валентных колебаний фосфорильной группировки $\nu(\text{P}=\text{O})$ в области $\sim 1195 \text{ см}^{-1}$ [316]. Однако полоса с этой частотой в колебательном спектре отсутствует (таблица 48). По-видимому, стабильность системы к окислению обусловлена стерическим фактором – наличием каликсрезорциновой матрицы и объемных заместителей в составе функциональных групп.

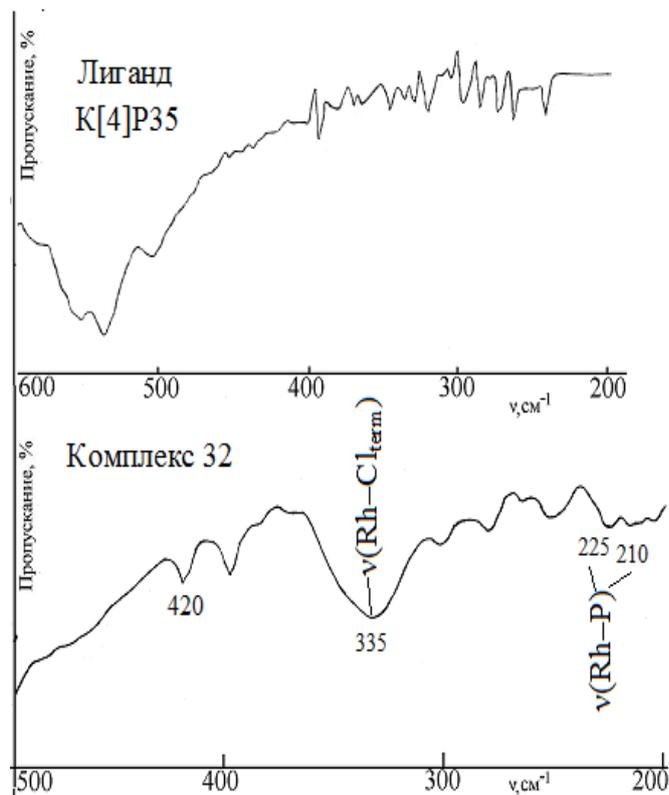


Рисунок 107 – ИКС соединений **K[4]P35** и **32** в области $500\text{--}200 \text{ см}^{-1}$ (обезв. вазел. масло)

По данным длинноволновых ИКС оценивали характер координации хлорид-ионов и дифенилфосфиновых групп. Наличие связи ионов родия с каликсрезорциновой матрицей через атомы фосфора $\text{P}\rightarrow\text{Rh}$ функциональных групп подтверждается присутствием частот $\nu(\text{Rh}-\text{P}) \sim 225, 210 \text{ см}^{-1}$ (таблица 47, рисунок 107). Наличие одной полосы валентных колебаний связи $\text{Rh}-\text{Cl}$ при 335 см^{-1} указывает на *транс*-расположение хлорид-ионов по отношению к атомам фосфора [259, 263, 300, 303, 321, 378, 379].

Таким образом, за счет локализации неспаренного электрона на орбиталях (O_2^-) d^6 -электронная конфигурация родия стабилизируется.

Незначительная доля парамагнитных центров по отношению к общей молекулярной массе комплекса обуславливает наблюдаемое небольшое уширение спектра ЭПР, а также незначительное уширение резонансной линии в спектре ЯМР ^{31}P (рисунок 108). Не исключено, что оно связано также с коротким временем релаксации электронного спина для комплексов Rh^{III} [335].

Спектроскопия ЯМР ^{31}P . В спектре ЯМР ^{31}P комплекса **32** (рисунок 108) наблюдается один резонансный сигнал атомов фосфора 26.12 м.д., соответствующий координированному дифенилфосфину [322] и указывающий на эквивалентность всех четырех атомов фосфора макроциклов при участии их в комплексообразовании. В присутствие неспаренного электрона

изменение магнитного поля влияет на магнитное ядро, что приводит к некоторому увеличению КССВ ($^1J_{\text{Rh-P}}=208$ Гц) для Rh^{III} (таблица 46, рисунок 108).

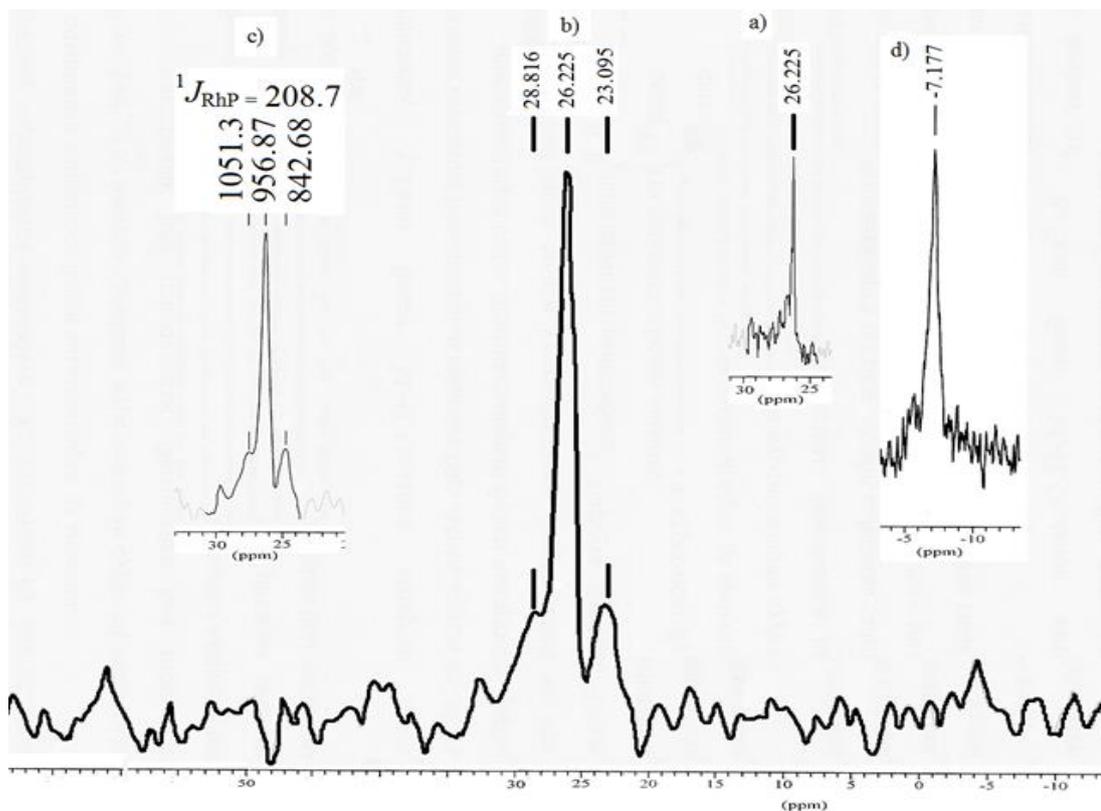


Рисунок 108 – Спектры ЯМР ^{31}P соединения **32** (а, б, с) и **K[4]P35** (д), р-р в ДМСО- d_6 . Положение линии сигнала (δ , м.д) в спектрах ЯМР ^{31}P раствора соединения **32** (а, б). Положение линий сигналов в м.д (б) и в Гц (с) для определения константы спин-спинового взаимодействия КССВ (б, с). Положение линии сигнала (δ , м.д) в спектрах ЯМР ^{31}P раствора **K[4]P35** (с); частота прибора 166. 93 Гц

Электронная спектроскопия. Исследования ЭСП соединения **32** и сравнение с модельными системами, содержащими $\text{M}-(\text{O}_2^-)$ [233б, 351-355], позволяет выделить полосы внутрiligандных переходов с $\lambda_{\text{max}} \sim 285, 245, 230-220$ нм [241, 294] (таблица 46, рисунок 109).

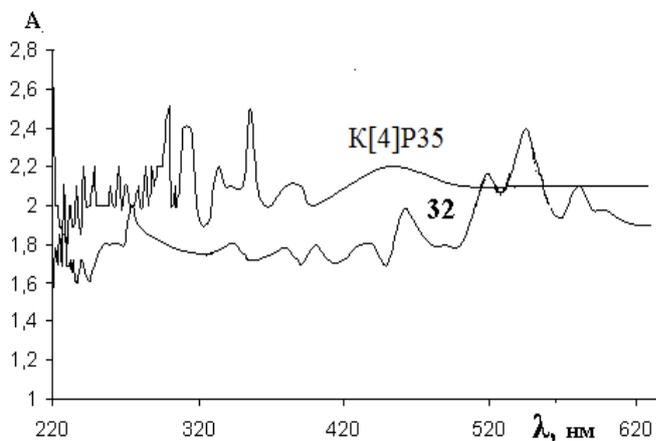


Рисунок 109 – ЭСП соединения **32** (ДМСО /MeOH)

В области 300-770 нм наблюдаются п.п., обусловленные ПЗ и (d-d)-переходами [233б, 351, 352] (таблица 45, рисунок 109). В системах, содержащих группу $\text{M}-(\text{O}_2^-)$, интенсивную синглетную п.п. в области 303-360 нм ($\lambda_{\text{max}} \sim 340$ нм) и п.п. в области 500-770 нм ($\lambda_{\text{max}} \sim 550, 530$ нм) относят к полосам ПЗ. Полосы (d-d) переходов малоинтенсивны и наблюдаются при $\lambda_{\text{max}} \sim 440, 410, 380$ нм.

Физико-химические характеристики продукта 35

Спектроскопия ЭПР, электронная спектроскопия и длинноволновые ИКС. Комплекс **35** – диамагнитный. ЭСП комплекса **35** содержит интенсивные полосы ПЗ с $\lambda_{\max} \sim 310, 340, 370, 400$ нм и полосы (d–d) переходов с $\lambda_{\max} \sim 415, 435, 450, 465, 475$ нм, соответствующие электронным переходам в пределах параметра расщепления d-уровня низкоспиновых шестикоординационных комплексов Rh^{III} [129а, 233а, 323]. Полосы с $\lambda_{\max} \sim 230-220, 245, 265, 285, 290$ нм обусловлены внутрелигандными переходами (рисунок 110, таблица 46) [241, 294].

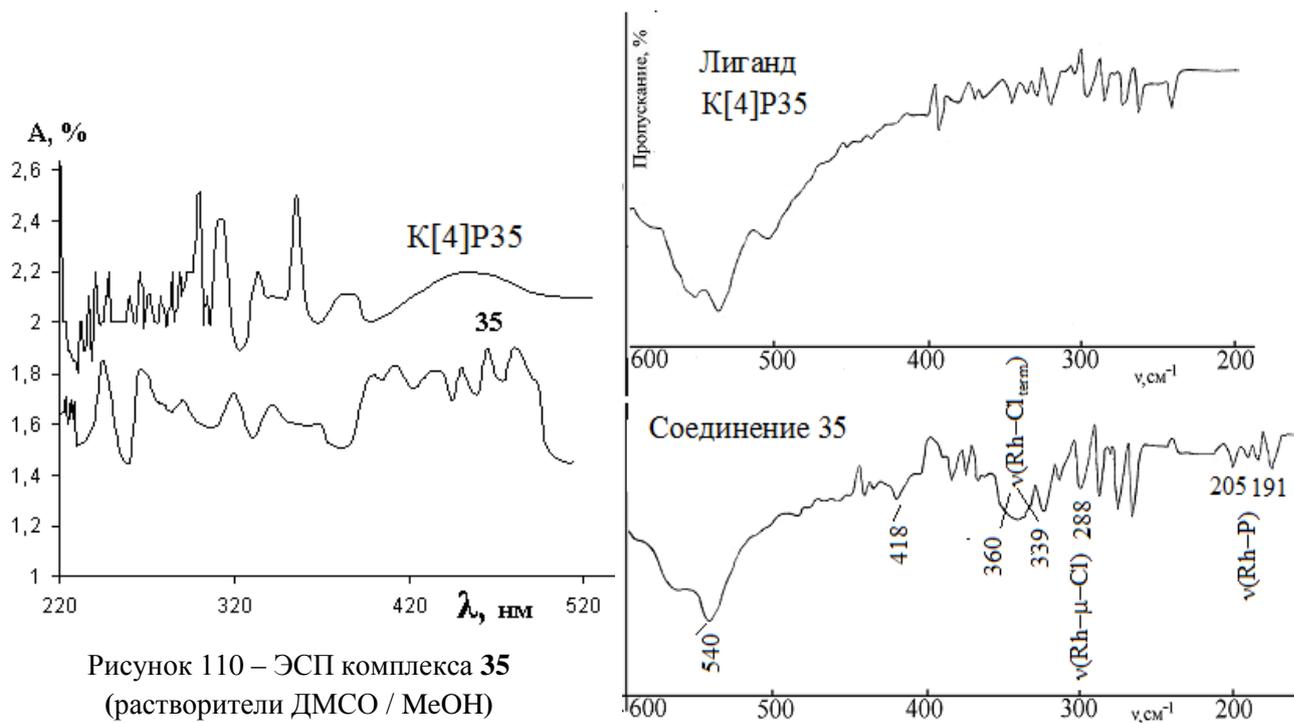


Рисунок 110 – ЭСП комплекса **35**
(растворители ДМСО / MeOH)

Рисунок 111 – ИКС соединений **K[4]P35** и **35**
(500–100 cm^{-1} ; осуш. ваз. масло)

Исследование характера координации лиганда по данным длинноволновой ИКС (таблица 47, рисунок 111) показало, что частоты $\nu(\text{Rh}-\text{Cl}_{\text{term}}) \sim 360, 339 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{Rh}-\mu-\text{Cl}) \sim 288 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{Rh}-\text{P}) \sim 205, 191 \text{ cm}^{-1}$ наблюдаются в области 400-200 cm^{-1} [259, 263, , 297, 299, 300, 302, 303, 321, 378, 379].

ЯМР³¹P спектроскопия. В спектре ЯМР³¹P продукта **35** наблюдается (рисунок 112а и таблица 46) один резонансный сигнал фосфора ($\delta_{\text{P}} 25.98$ м.д.), соответствующий координированному дифенилфосфину и свидетельствующий об участии в комплексообразовании четырех атомов фосфора макроциклов с образованием связей одного типа и указывающий на симметричное строение соединения. КССВ для диамагнитного комплекса имеет более низкое значение ($^1J_{\text{RhP}} = 163$ Гц) и соответствует Rh^{III} (рисунки 112с-112d) [322].

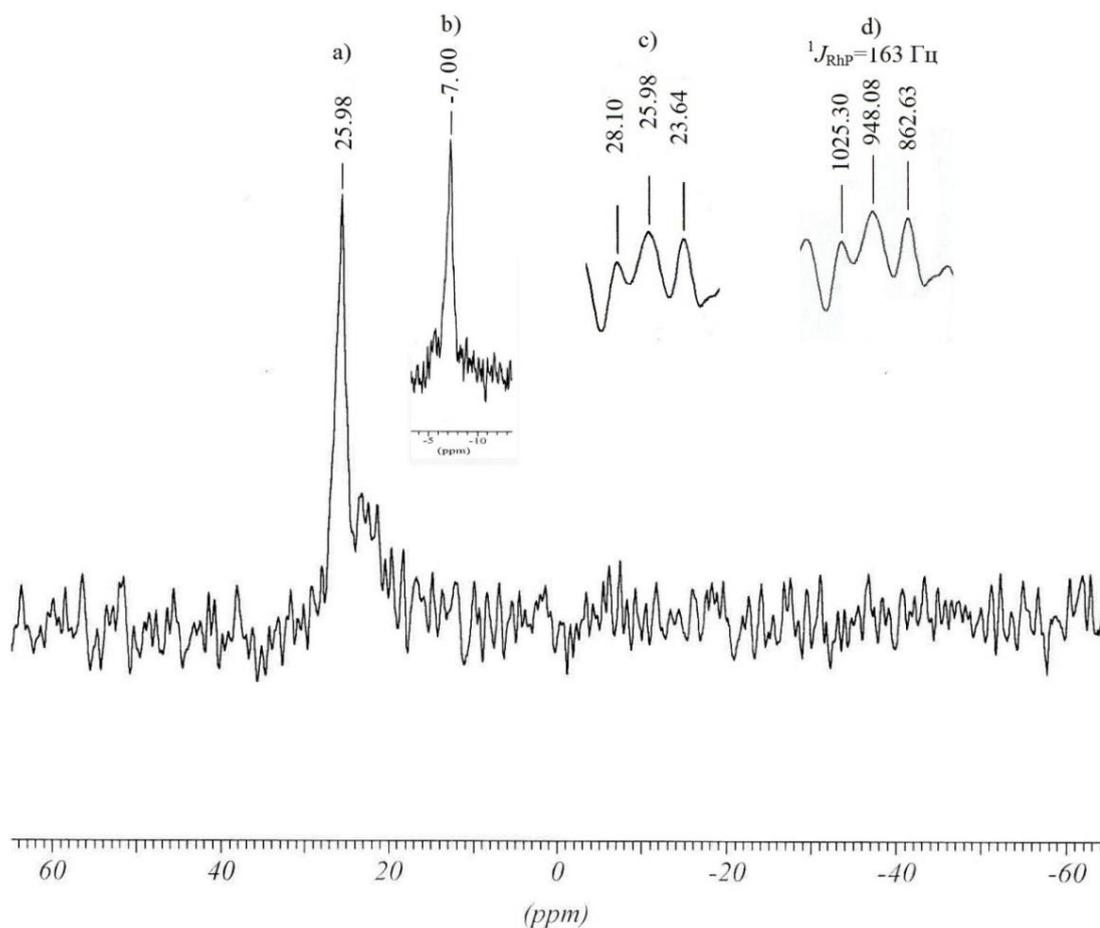


Рисунок 112 – Спектры ЯМР³¹P соединений **35** (а, с, d) и **K[4]P35** (b); ДМСО-d₆. Положение линии сигнала (δ, м.д) в спектрах ЯМР³¹P раствора соединения **35** (а). Положение линии сигнала (δ, м.д) в спектрах ЯМР³¹P раствора соединения **K[4]P35** (b). Положение линий сигналов в м.д. (b) и Гц (с) для определения КССВ; частота прибора 166. 93 Гц

Таким образом, состав и строение продуктов реакции соединения **1** с **K[4]P35** определяется свойствами растворителей, многофункциональностью лиганда и служащим источником протонов соединением **1**, формируя разные по составу и строению комплексы в этаноле и ацетоне. Для соединений **3** и **4** подобной зависимости не наблюдается.

6.4. Продукты реакций акватрихлорида родия(III), диакватетрацетата диродия(II) и тетрахлорида платины(IV) с супрамолекулярными квазифосфониевыми солями в ацетоне

Соединения **38-43** являются устойчивыми диамагнитными комплексами неионного типа. Состав и строение соединений **38-43** позволяет утверждать, что исходя из свойств квазифосфониевых солей [309, 310, 419] в полярном Me₂CO (рисунок 113) в присутствии ионов родия или платины происходит гетеролитический разрыв одной из связей P–Ph с отщеплением фенолбромидов PhBr.

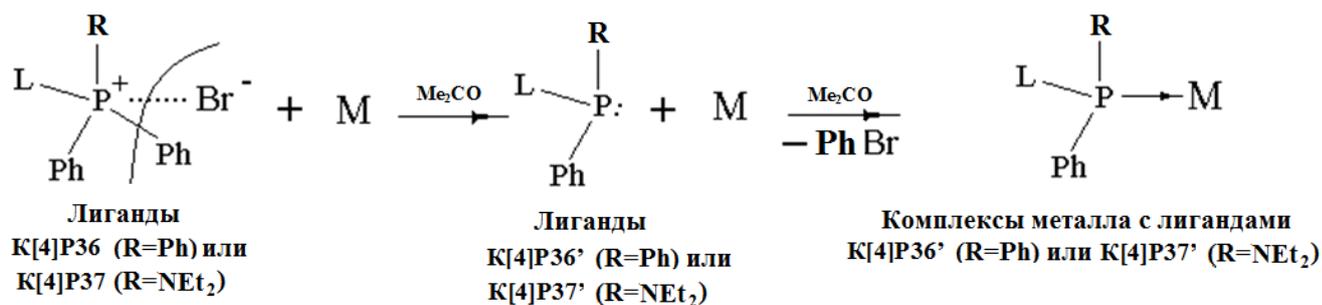


Рисунок 113 – Схема взаимодействия соединений **1, 3, 4** с **K[4]P36** и **K[4]P37** с образованием соединений **38-43**: показаны внутрисферные превращения групп $[\text{Ar}-\text{PPh}_3]^+\text{Br}^-$ (в **K[4]P36**) и $[\text{Ar}-\text{P}(\text{Ph}_2)\text{N}(\text{Et}_2)]^+\text{Br}^-$ (в **K[4]P37**) в группы $[\text{Ar}-\text{PPh}_2]$ (в **K[4]P36'**) и $[\text{Ar}-\text{P}(\text{Ph})\text{N}(\text{Et}_2)]$ (в **K[4]P37'**), где М – ион металла; L – каликрезорциновая структура с радикалами (R=Ph или R=NEt₂)

В результате фрагменты в виде $[\text{Ar}-\text{PPh}_3]^+\text{Br}^-$ в соли **K[4]P36** и $[\text{Ar}-\text{P}(\text{Ph}_2)\text{N}(\text{Et}_2)]^+\text{Br}^-$ в соли **K[4]P37** преобразуются соответственно в группы $[\text{Ar}-\text{PPh}_2]$ и $[\text{Ar}-\text{P}(\text{Ph})\text{N}(\text{Et}_2)]$, образуя соответственно каликсфосфины **K[4]P36'** и **K[4]P37'** (рисунок 113). Наблюдаемые внутрисферные превращения лигандов отмечены, например, в процессе получения тиениламидофосфониевых солей [317] или в реакциях термического деалкилирования алкиламидофосфоний галогенидов [420, 421] и объясняются свойствами квазифосфониевых солей. В супрамолекулярных квазифосфониевых солях протекают аналогичные процессы, чему способствует дестабилизация электронной плотности в макроцикле под влиянием растворителя и в присутствии соединений металлов. В результате внутрисферных превращений, индуцированных растворителем [126] и способствующим понижению восстановительной активности лиганда, образующиеся арилдифенилфосфиновые группы в **K[4]P36'** и арилдиэтиламинофосфиновые группы в **K[4]P37'** с неподеленной электронной парой на атоме фосфора вносят стабилизирующий эффект, обеспечивая устойчивость степени окисления атома фосфора и иона металла в комплексах [166]. Далее протекание реакций обусловлено донорно-акцепторным взаимодействием между ионами металлов соединений **1, 3, 4** и группами $[\text{Ar}-\text{PPh}_2]$ в **K[4]P36'** либо группами $[\text{Ar}-\text{P}(\text{Ph})\text{N}(\text{Et}_2)]$ в **K[4]P37'** с участием неподеленной пары электронов атомов фосфора подобно реакциям с лигандом **K[4]P35** с образованием связей М–Р.

При наличии двух (P^{III} -, N^{III} -) донорных центров возможно образование связи с переходными металлами по обоим центрам. Преимущественное комплексообразование по фосфорному центру, как более поляризуемому и обладающему стабилизирующим эффектом, отмеченное, например, в [337], сохраняется в комплексах **40-43**. В качестве примера на рисунке 114 приведен ИКС соединений **K[4]P37** и **43**, подтверждающий отсутствие валентных колебаний связей металл–азот в области $500\text{-}400\text{ см}^{-1}$, а также отсутствие изменений в частотах валентных колебаний связей (N–C–C) и (P–N–C) (таблица 48).

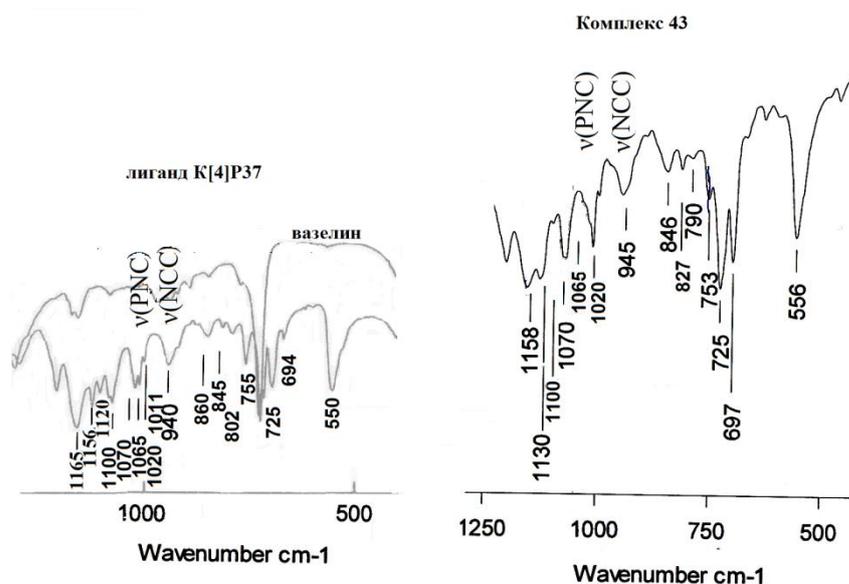


Рисунок 114 – ИКС соединений **K[4]P37** и **43** (1200-500 cm^{-1} ; осуш. ваз. масло)

Лиганд **K[4]P37** Соединение **42**

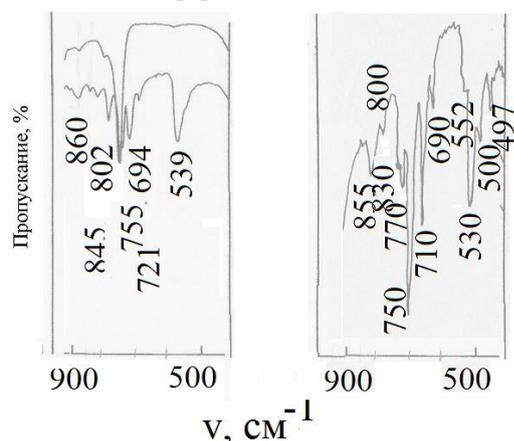


Рисунок 115 – ИКС **K[4]P37** и **42** (800-500 cm^{-1} ; осуш. ваз. масло)

В ИКС для продуктов **38-43** наблюдаются полосы в интервалах 650-800 cm^{-1} , 420-480 cm^{-1} и 520-560 cm^{-1} , относимые в спектрах третичных фосфинов к валентным и деформационным колебаниям связей P-C, P-C_{Ar} (таблицы 47-48). В качестве примера на рисунке 115 приведены фрагменты ИКС **K[4]P37** и **42** в области волновых чисел 800-500 cm^{-1} и ранее на рисунке 114 – для соединений **K[4]P37** и **43**. Колебания в области 410-480 cm^{-1} более четко проявляются в низкочастотных ИКС и представлены ниже на рисунках 117, 118, 123.

Внутрисферные превращения фосфорсодержащих центров не затрагивают конформационное и конфигурационное состояние лигандов. И в ИКС для *rctt*-изомеров **K[4]P36**, **K[4]P37** и комплексов **38-43** в конфигурационно-зависимой области наблюдается комплекс конформационно-чувствительных колебаний супрамолекулы соответственно максимумов поглощения в интервалах 1170-1130 cm^{-1} и дублета в интервалах 870-820 cm^{-1} (таблица 48) [296]. В качестве примера приведены фрагменты ИКС **K[4]P37** и **43** (рисунок 114), **K[4]P37** и **42** (рисунок 115) в области этих волновых чисел.

Сигналы конформационно зависимых протонов в спектрах ЯМР¹H лигандов **K[4]P36** и **K[4]P37** [206, 211] наблюдаются соответственно (δ , м.д.): 5.61 с (4H, CH); 5.45, 6.23 2с (4H, *o*-C₆H₂); 6.23, 6.56 2с (4H, *m*-C₆H₂) и 5.62 с (4H, CH); 5.51, 6.03 2с (4H, *o*-C₆H₂); 6.12, 6.32 (4H, *m*-C₆H₂). В результате внутрисферных превращений фосфорсодержащих групп и

комплексообразования наблюдается удвоение сигналов конформационно зависимых протонов резорцинольных колец в вышеозначенных областях в ЯМР¹H спектрах продуктов **38-43** (таблица 44 и глава 2, стр. 86-90).

Следует отметить, что кривые интенсивности рентгеновской дифракции синтезированных комплексов, имеют разный вид. Некоторые из них являются высокодисперсными веществами и имеют так называемое дифракционное гало. Либо в отличие от исходных образцов соединений для исследуемых образцов комплексов наблюдаются дифрактограммы, отличающаяся, как по числу, так и по положению интерференционных пиков чистых компонентов, что указывает на образование новых устойчивых продуктов с постоянным составом. В большинстве случаев все рефлексы на кривых интенсивности рентгеновской дифракции уширены. В качестве примера приведены дифрактограммы соединений **39** и **40** (рисунок А.41, А.44 Приложения А).

Для лигандов **K[4]P36-K[4]P37** реакции с соединениями **1, 3, 4** протекают только в ацетоне через внутрисферные превращения радикалов Ar-[PPh₃]⁺Br⁻ в **K[4]P36** в группы Ar-[PPh₂] с образованием **K[4]P36'** и Ar-[P(Ph)₂N(Et₂)]⁺Br⁻ в **K[4]P37** в группы Ar-[P(Ph)N(Et₂)] с образованием **K[4]P37'**. Наблюдается сохранение кластера (Rh^{II})₂ с тетраацетатными мостиками.

6.5. Структурно-химический аспект образования родиевых и платиновых комплексов с арилдифенилфосфиновым производным каликс[4]резорцина и с супрамолекулярными квазифосфониевыми солями

Соединения 35, 38, 41. Соединение **1**, имея сложную полимерную структуру и являясь кислотой с составом (H₃O)·Rh_nCl_{3n+3}·H₂O [124, 125], в совокупности со свойствами используемых растворителей [126] влияет на ход химической реакции и приводит к образованию различных по составу и строению скомплексов **32** и **35** (рисунок 99).

Соединение **38** (рисунок 100), содержащее лиганд **K[4]P36'** с арилдифенилфосфиновыми группами, образующимися в результате внутрисферных превращений арилтрифенилфосфонииобромидов в лиганде **K[4]P36** по составу и структуре сходно с соединением **35** (рисунок 99). Оба продукта имеют близкие физико-химические характеристики, что указывает на одинаковый состав и строение (таблица 46-48, рисунки 99, 100). Незначительные отклонения вызваны, очевидно, разными путями образования этих соединений и включением во время синтеза в состав комплекса небольшой доли молекул растворителя в качестве межкристаллитных, которые затем под влиянием температуры или условий хранения могут испариться. В частности, продукты **35, 38** – коричневые; для **35** – т.пл. / т.разл.=200 / 260°C, для **38** – т.пл. / т.разл. = 195 / 260°C (рисунки 99, 100).

Соединения **35** и **38** имеют близкие спектральные характеристики в области частот валентных колебаний связей Rh–Cl и Rh–P в ИКС: комплекс **35** – $\nu(\text{Rh–Cl}_{\text{term}}) \sim 339, 360 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{Rh–}\mu\text{–Cl}) \sim 288 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{Rh–P}) \sim 205, 191 \text{ см}^{-1}$ (рисунок 111); комплекс **38** – $\nu(\text{Rh–Cl}_{\text{term}}) \sim 335, 350 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{Rh–}\mu\text{–Cl}) \sim 270 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{Rh–P}) \sim 200, 212 \text{ см}^{-1}$ (таблица 47) Колебания связей Rh–Cl и Rh–P в комплексах **35** и **38** близки к таковым в комплексах Rh^{III} с рядом других лигандов [259, 297, 263, 299, 300-303, 321, 378, 379].

Продукт **41** отличается от **35**, **38** лишь по составу: в **41** один из фенильных радикалов в фосфорсодержащих фрагментах замещен на группу $-\text{N}(\text{Et}_2)$. Для соединений **41**, **35**, **38** наблюдаются близкие спектральные характеристики в области частот валентных колебаний связей Rh–Cl и Rh–P. В частности, для комплекса **41** – $\nu(\text{Rh–Cl}_{\text{term}}) \sim 335, 350 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{Rh–}\mu\text{–Cl}) \sim 270 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{Rh–P}) \sim 200, 212 \text{ см}^{-1}$ (табл. 47) [259, 263, 297, 299, 300-303, 321, 378, 379].

Положение и значения резонансных сигналов ядер фосфора в спектре ЯМР³¹P комплекса **38** соответствует координированному дифенилфосфину ($\delta_{\text{P}} 25.78$ м.д.) и имеет положение и значения близкие к таковым в комплексе **35** ($\delta_{\text{P}} 25.98$ м.д.). В качестве примера приведен ранее спектр ЯМР³¹P соединения **35** (рисунок 112).

Значения КССВ в продуктах **35** и **38** аналогичные ($^1J_{\text{RhP}}=163$ Гц) и соответствуют Rh^{III} . На основании величины КССВ можно заключить, что свойства фосфорсодержащих групп, входящих в **K[4]P35** и в **K[4]P36'** аналогичны, что указывает на их идентичность (таблица 46) [322].

Положение и значения резонанса ³¹P в соединении **41** соответствует координированному диэтиламинофенилфосфину – $\delta_{\text{P}} 71.00$ м.д. и значения КССВ – Rh^{III} ($^1J_{\text{RhP}}=140$ Гц) [322]. Очевидно, изменения в природе заместителей (X, Y, Z) у атома фосфора отражаются на величине координационного сдвига, который повышается при переходе от P^{III}-групп в продукте **38** к P^{III},N^{III}-группам в продукте **41**, т.е. с увеличением электроакцепторности групп. Увеличение суммарной электроотрицательности N-гетероатомов-заместителей при атоме фосфора подтверждает и разница в значениях КССВ (Δ^1J_{PRh}) между комплексами **35**, **38** и **41**, составляющая $\Delta^1J_{\text{PRh}} = 23$ Гц (таблица 46).

Изучение характеристик соединений **35** и **38** позволяет заключить, что состав и строение у них аналогичны. Соединение **41** отличается от соединений **35** и **38** по составу: один из фенильных радикалов в фосфорсодержащих фрагментах замещен на группу $-\text{N}(\text{Et}_2)$. Но по строению все три продукта аналогичны или близки. Структурная единица в соединениях **35**, **38**, **41** представлена биядерным симметричным диамагнитным комплексом со связями P→Rh, образуемыми арилдифенилфосфиновыми группами (**35**, **38**) или арилдиэтиламинофенилфосфиновыми группами (**41**) с фрагментами ди-(μ-хлоро)-тетрахлородиродий(III) вне полостей каликсрезорциновых матриц, (рисунки 99, 100).

Соединения **34**, **37**, **40**, **43**. Комплексы **34** и **37** по составу и строению одинаковы.

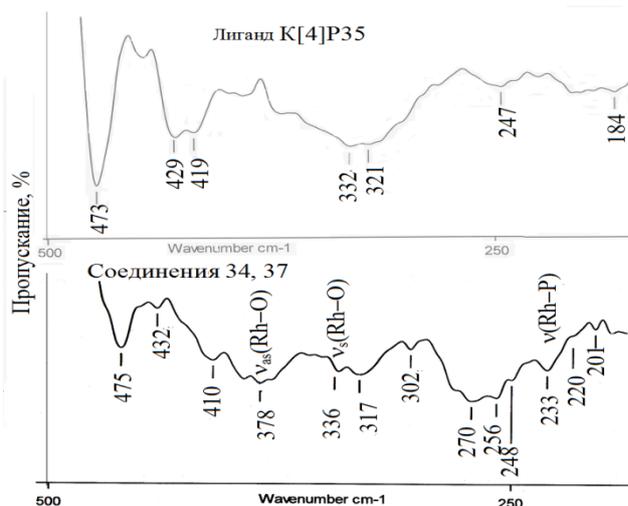


Рисунок 116 – ИКС соединений **K[4]P35** и **34**, **37** (500-200 cm^{-1} ; осуш. ваз. масло)

В ИКС **34** и **37** наблюдаются по одной частоте $\nu_{\text{as}}(\text{Rh-O}) \sim 378 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{Rh-O}) \sim 336 \text{ cm}^{-1}$ (рисунок 116), что указывает на образование связей одного типа для каждого из фрагментов $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]$. Две частоты $\nu(\text{Rh-P}) \sim 233$ и 220 cm^{-1} говорят о разной длине связей с лигандами (рисунок 116). В ИКС соединения **40** (рисунок 117) наблюдаются по две частоты связей $\nu_{\text{as}}(\text{Rh-O}) \sim 387, 379 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{Rh-O}) \sim 352, 342 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{Rh-P}) \sim 228, 216 \text{ cm}^{-1}$.

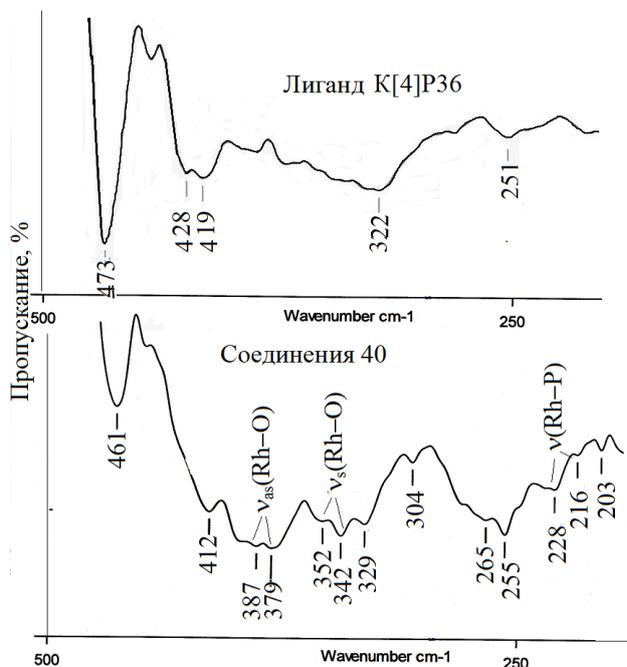


Рисунок 117 – ИКС **K[4]P36** и **40** (500-200 cm^{-1} ; осуш. ваз. масло)

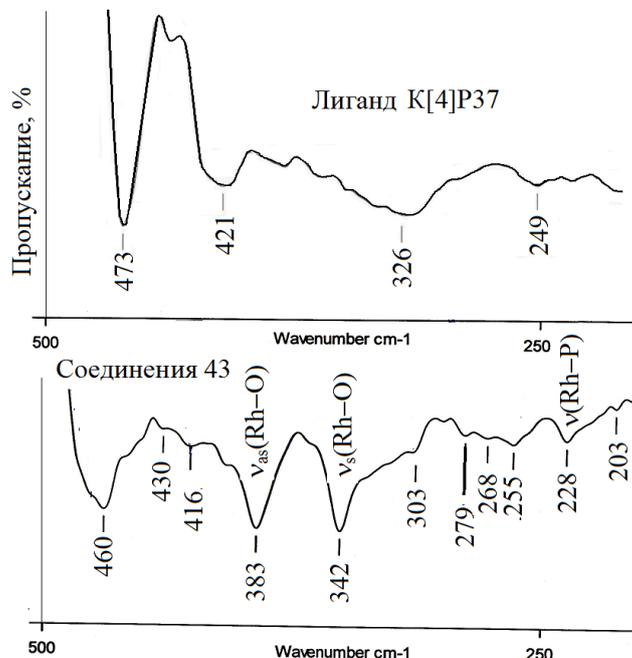


Рисунок 118 – ИКС **K[4]P37** и **43** (500-200 cm^{-1} ; осуш. ваз. масло)

В ИКС соединения **43** (рисунок 118) наблюдается по одной частоте связей $\nu_{\text{as}}(\text{Rh-O}) \sim 383 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{Rh-O}) \sim 342 \text{ cm}^{-1}$ и $\nu(\text{Rh-P}) \sim 228 \text{ cm}^{-1}$. Таким образом в соединениях **34**, **37**, **40**, **43** комплексообразование протекает с замещением аксиальных лигандов – молекул H_2O [329, 338, 339, 321, 341, 342].

В СКР в области 300–100 cm^{-1} наблюдаются линии средней интенсивности: соответственно для **34** (**37**) – 316, 349 cm^{-1} , для **40** – 318, 349 cm^{-1} , для **43** – 308, 340 cm^{-1} .

Согласно данным эксперимента [338-342] и расчетам [343] в этом интервале волновых чисел находятся частоты $\nu(\text{Rh}-\text{Rh})$ одинарной связи в комплексах $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$ с ацетатными мостиками.

Все продукты (**34**, **37**, **40**, **43**) имеют симметричное строение: положение и величина смещения сигналов резонансов ^{31}P (δ_{P} 25.00 м.д – **34**, **37**; δ_{P} 24.00 м.д – **40**; δ_{P} 29.76 м.д – **43**), свидетельствует об участии в комплексообразовании всех четырех атомов фосфора макроциклов с образованием связей одного типа (таблица 46, рисунок 119). Резонансные сигналы δ_{P} соответствуют координированному дифенилфосфину (соединения **34**, **37**, **40**) или координированному диметиламинофенилфосфину (соединение **43**) [322].

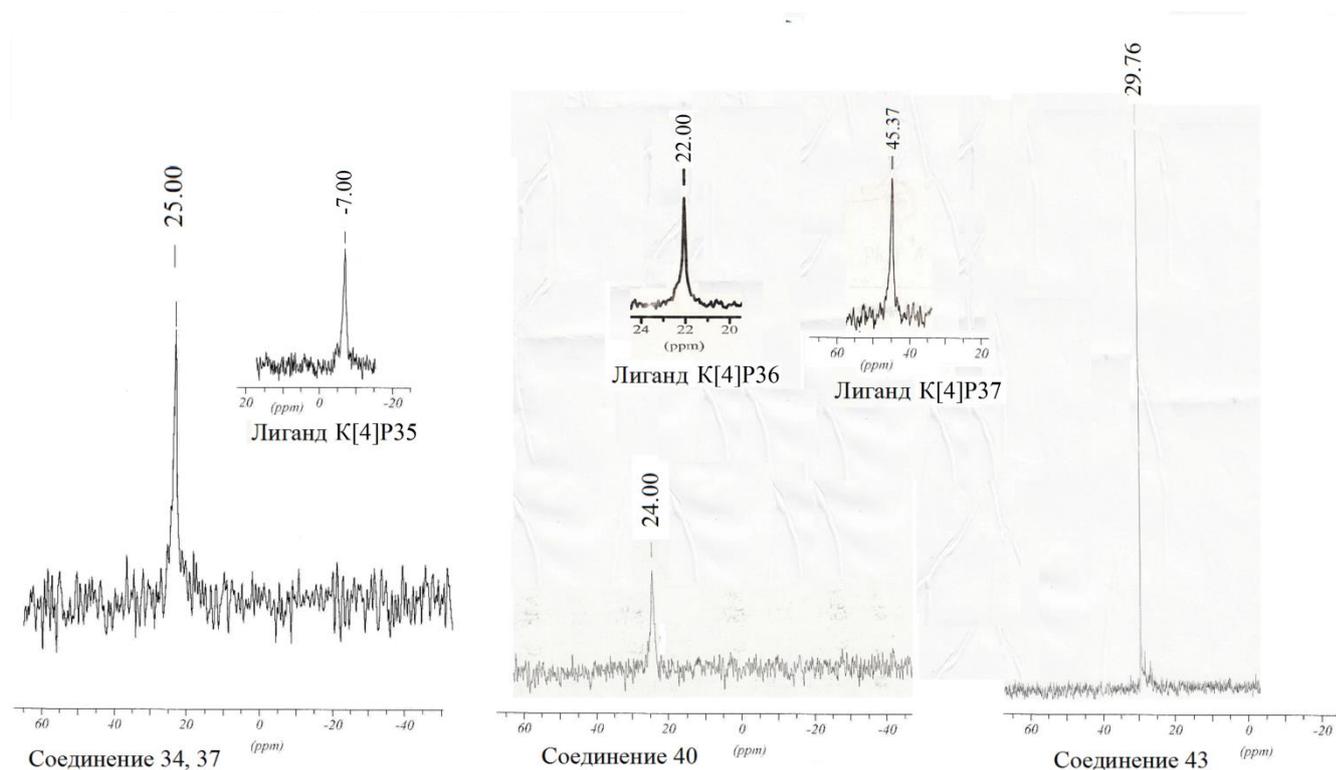
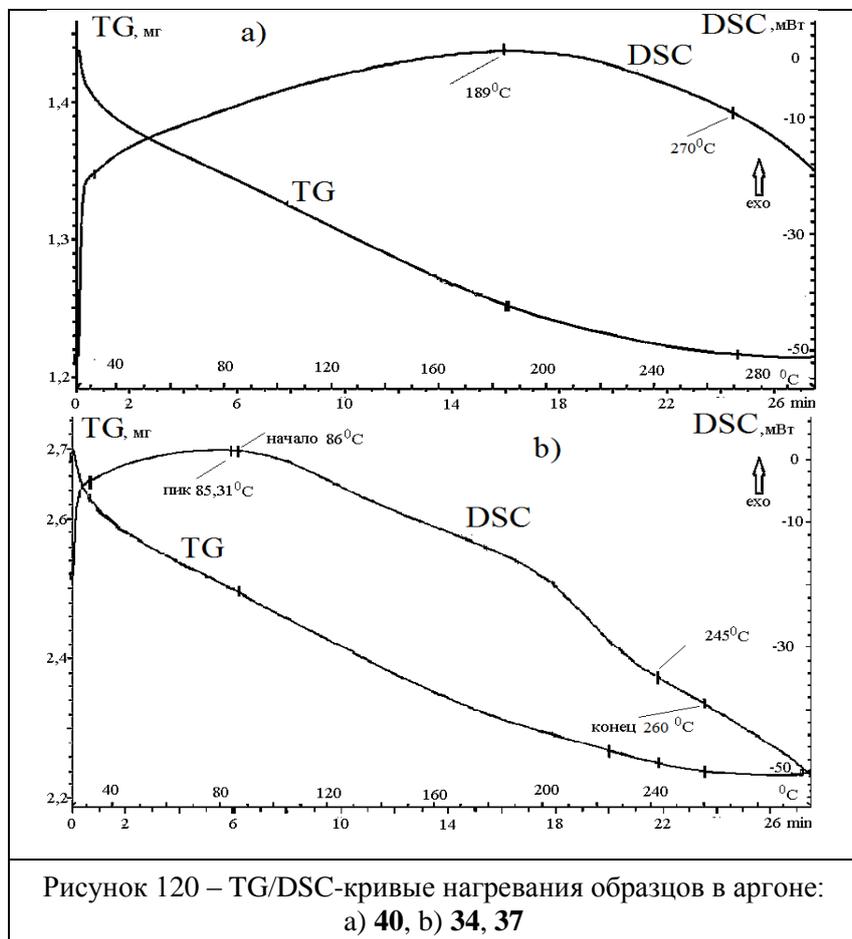


Рисунок 119 – Сигналы в спектрах ЯМР ^{31}P для соединений **К[4]P35-К[4]P37** и **34, 37, 40, 43**

Значения КССВ соответствуют комплексам $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$ [326, 368]: $^1J_{\text{RhP}}=213$ Гц для **34, 37**; $^1J_{\text{RhP}}=235$ Гц для **40**; $^1J_{\text{RhP}}=488$ Гц для **43**. Разница в значениях КССВ (Δ^1J_{PRh}) между комплексами **34, 37** и комплексом **40** незначительная и составляет $\Delta^1J_{\text{PRh}} = 22$ Гц. Значение Δ^1J_{PRh} между комплексами **40** и **43** увеличивается и составляет 253 Гц. Значение Δ^1J_{PRh} между комплексами **34, 37** и комплексом **43** увеличивается и составляет 275 Гц. Увеличение электроакцепторной способности диэтиламинофенилфосфиновых групп в **К[4]P37** связано с увеличением суммарной электроотрицательности N-гетероатомов-заместителей при атоме фосфора.

Расстояние между донорными атомами фосфора в **К[4]P35**, рассчитанное в [206] составляет 10-12 Å. Расстояния (Rh–Rh) и (Rh–P) в $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4 \cdot 2\text{PPh}_3]$ составляют соответственно 2.42-2.52 Å и 2.5 Å [169]. Физико-химические характеристики соединений **34, 37**

указывают, что атомы родия связаны с атомами фосфора арилдифенилфосфиновых фрагментов внутримолекулярно (рисунок 99). Вследствие оттягивания связью (Rh–Rh) электронной плотности часть ацетатных групп связывается по типу (π - π)-стэкинга с полостью **K[4]P35**, а часть ацетатных групп — межмолекулярно с полостью последующей молекулы **K[4]P35**. Подобное связывание отмечено



для комплексов Co^{III} с разным лигандным окружением [35, 45], поскольку гидрофобная полость **K[4]P** способна селективно связывать положительно заряженные органические группы и катионы. Для **34** и **37** связывание по типу (π - π)-стэкинга с полостью **K[4]P35** подтверждается тем, что частоты колебаний связей ацетатных групп в комплексах (таблицы 47-48) смещаются по сравнению с таковыми для $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ [329, 341, 342].

Исследования методом TG/DSC (рисунок 120) продуктов **34, 37, 40, 43** и данные по

т.пл./т.разл. являются подтверждением выводов по результатам ИКС и ряда других методов исследования этих продуктов. Соединения **34, 37** плавятся с разложением (т.пл./т.разл. = 245°C). Аналогичный им по составу, но отличный по способу связывания фрагментов $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]$ с каликс-резорциновой матрицей, продукт **40** плавится (т.пл. = 189°C), а затем разлагается (т.разл. = 270°C), что хорошо прослеживается на кривых TG/DSC (рисунок 120). Это указывает на наличие межмолекулярных связей в соединении **40** и на разные типы связывания фрагментов $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]$ с каликсрезорциновой матрицей: внутримолекулярно для соединений **34, 37** и межмолекулярно для соединения **40** по отношению к каликсрезорциновой структуре. Комплекс **43** по структуре подобен комплексу **40**, отличаясь лишь составом функциональных групп (арилдифенилфосфиновые в **40** и арилдиэтиламинофенилфосфиновые в **43**). На основании данных ИКС можно резюмировать, что атомы родия в комплексах **40** и **43** связаны с атомами фосфора функциональных групп межмолекулярно.

Сравнительное изучение физико-химических характеристик соединений **34**, **37**, **40**, **43** позволяет заключить, что координационный полиэдр в них представлен тетраэдрным симметричным диамагнитным комплексом, который образован соответственно арилдифенилфосфиновыми (**34**, **37**, **40**) или арилдиэтиламинофенилфосфиновыми группами соответ групп в соединениях в соединении **43** каликсрезорциновых матриц за счет связей $P \rightarrow Rh$ и фрагментов $[Rh_2(AcO)_4]$ (см. рисунки 99, 100). В продуктах **34**, **37** каликсрезорциновая структура расположена внутрисферно по отношению к фрагментам $[Rh_2(AcO)_4]$, в продуктах **40** и **43** – внешнесферно. При взаимодействиях наблюдается сохранение биядерного кластера $[Rh_2(AcO)_4]$.

Соединения 33, 36, 39, 42. Платиновые комплексы имеют симметричное строение. Положения и значения резонансов ^{31}P (δ_P 25.47 м.д – соединения **33**, **36**; δ_P 46.55 м.д. – соединение **39**; δ_P 23.86 м.д – соединение **42**) указывают на участие в комплексообразовании всех четырех атомов фосфора макроциклов с образованием связей одного типа, соответствуя координированным дифенилфосфину (соединения **33**, **36**, **39**) или диэтиламинодифенилфосфину (соединение **42**) (таблица 46, рисунок 121).

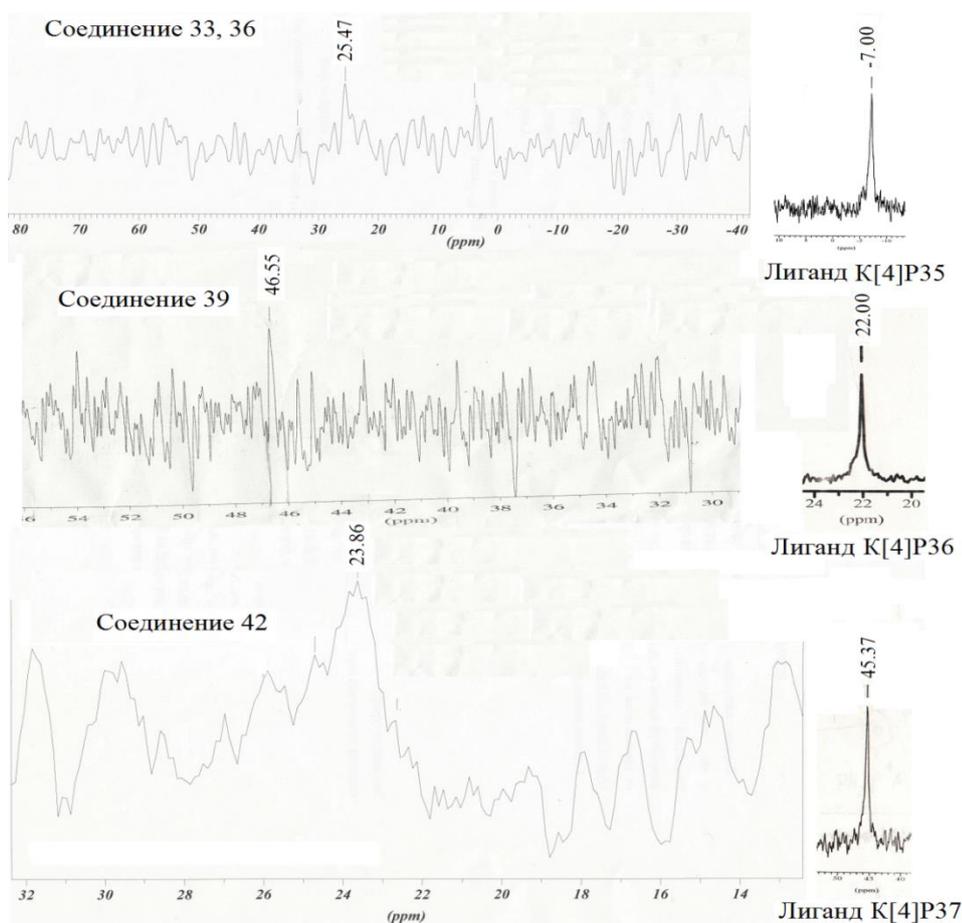


Рисунок 121 – Сигналы в спектрах ЯМР ^{31}P соединений $K[4]P35$ - $K[4]P37$ и **33**, **36**, **39**, **42**

Значения КССВ соответствуют комплексам Pt^{IV} [335]: для соединений **33**, **36** – $^1J_{PtP} = 3751$ Гц; для соединения **39** – $^1J_{PtP} = 593$ Гц; для соединения **42** – $^1J_{PtP} = 862$ Гц.

Обычно для транс-фосфинов КССВ более значительна, чем для цис-фосфинов [422]. Следовательно, в соединениях **33**, **36** фосфиновые группы находятся в *транс*-положении по отношению к хлорид-ионам, а в соединениях **39**, **42** – в *цис*-положении по отношению к хлорид-ионам. Очевидно, процессы внутрисферных превращений лигандов во время взаимодействий оказывают влияние и отражаются на пространственной ориентации связей $P \rightarrow Pt$ в соединениях **39** и **43**. Увеличение суммарной электроотрицательности N-гетероатомов-заместителей при атоме фосфора при переходе от P^{III} -групп к P^{III}, N^{III} -группам отражается на величине координационного сдвига, который для комплекса **42** составляет $\Delta\delta_p = -21.51$ м.д., что указывает на частичный перенос электронной плотности на лиганд (π -связывание).

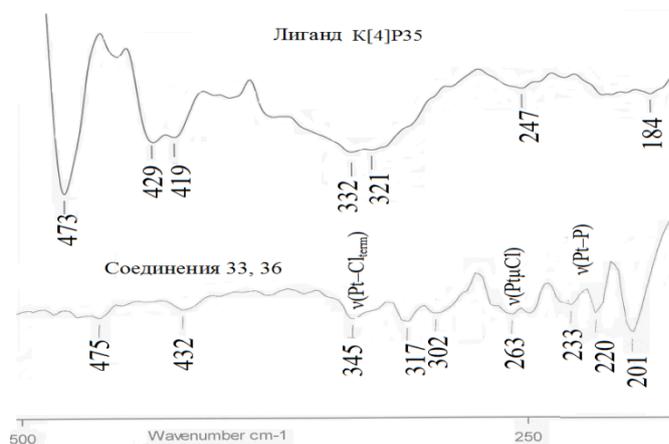


Рисунок 122 – ИКС соединений **K[4]P35** и **33**, **36** (500-200 cm^{-1} ; осуш. ваз. масло)

Обычно *цис*- и *транс*-изомеры отличаются также такими характеристиками, как, температура плавления ($^{\circ}C$), цвет или количество частот колебаний связи ($Pt-Cl_{term}$) в ИКС. Для соединений **33**, **36** – в ИКС $\nu(Pt-Cl_{term}) \sim 345$ cm^{-1} ; т.плав. $155^{\circ}C$; цвет желто-коричневый (рисунки 122, 100, таблица 47). Для соединения **39** в ИКС – $\nu(Pt-Cl_{term}) \sim 344, 365, 390$ cm^{-1} ; т.плав. $194^{\circ}C$; цвет коричневый (рисунок 123, 100, таблица 47).

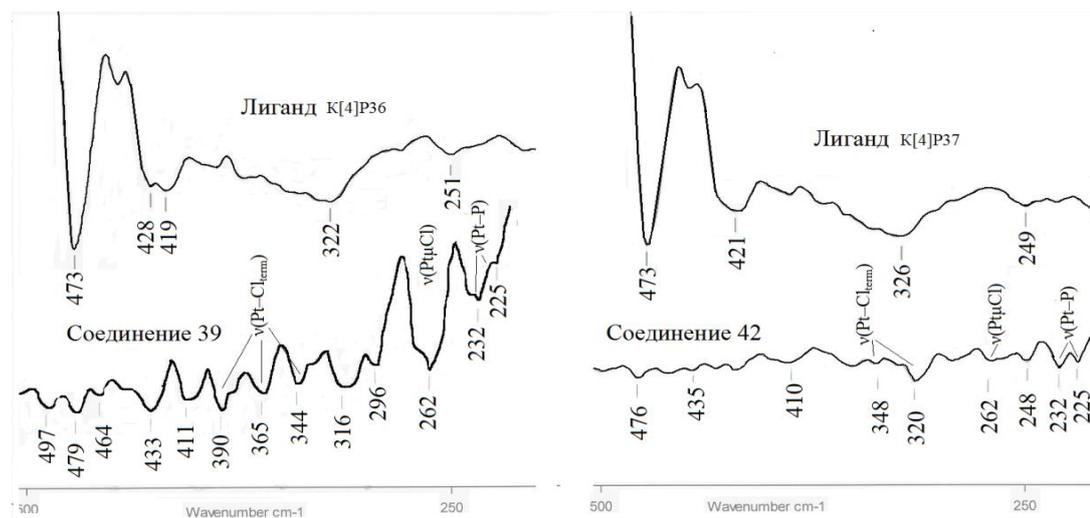


Рисунок 123 – ИКС соединений **K[4]P36** и **39**, **K[4]P37** и **42** (500-200 cm^{-1} ; осуш. ваз. масло)

Комплексы **39** и **42** отличаются по составу: в соединении **42** один из фенильных радикалов в фосфорсодержащих фрагментах замещен на группу $-N(Et_2)$, но оба являются *цис*-изомерами. Для комплекса **42** – $\nu(Pt-Cl_{term}) \sim 320, 348$ cm^{-1} (рисунок 123, таблица 47).

Таким образом, анализ данных ИКС и ЯМР³¹P взаимно подтверждают результаты, указывающие на *транс-положение* атомов фосфора по отношению к хлорид-ионам в комплексах **33**, **36** и на *цис-положение* атомов фосфора по отношению к хлорид-ионам в комплексах **39**, **42**.

Из анализа физико-химических данных по соединениям **33**, **36**, **39**, **42** следует, что структурной единицей в них является биядерный симметричный диамагнитный комплекс нейтрального типа со связями P→Pt, образуемыми арилдифенилфосфиновыми группами (соединения **33**, **36**, **39**) или арилдиэтиламинофенилфосфиновыми группами (соединение **42**) с фрагментами тетрахлороплатина(IV). В продуктах **33**, **36** фрагменты тетрахлороплатина(IV) расположены по отношению к каликсрезорциновой структурой внутрисферно, в продукте **39** – внешнесферно. Соединение **42** отличается по составу от **39**: один из фенильных радикалов в фосфорсодержащих фрагментах замещен на группу –NEt₂. Но по строению продукты **39** и **42** аналогичны (рисунки 99, 100). Платиносодержащие координационные узлы в соединениях **33**, **36** имеют *транс-строение*, а в **39** и **42** – *цис-строение*.

Результаты анализа TG/DSC (рисунок А.45 Приложения А) платиновых комплексов указывают на большое число межмолекулярных связей, о чем свидетельствуют протяженные предваряющие плавление участки и постепенная убыль массы, что характеризует вышеозначенные соединения как супрамолекулярные объекты.

6.6. Анализ результатов исследований

Состав и строение продуктов в реакции между соединения **1** и K[4]P35 зависят от свойств растворителя. Соединение **1** является протонной кислотой со сложной полимерной структурой и в совокупности со свойствами растворителя влияет на ход процесса, приводя к образованию различных по составу и строению продуктов: в Me₂CO – соединение **32** и в EtOH – соединение **35**. Очевидно, наличие объемных фрагментов – дифенилфосфиновых групп, связанных с каликсрезорциновой структурой, стабилизируют Rh(III), экранируя ион металла.

Состав и строение продуктов в реакции соединений **3** или **4** с K[4]P35 не зависят от свойств растворителя. При этом образуются одинаковые по составу и строению комплексы в Me₂CO и EtOH (соединения **33**, **36** и **34**, **37**). Очевидно, в соединениях **3** и **4** ионы металлов имеют значительное количество вакантных орбиталей, реализующихся в процессе реакции в совокупности с объемными фрагментами – дифенилфосфиновыми группами, связанными с каликсрезорциновой структурой и экранирующими ионы металлов, что приводит к стабилизации степени окисления иона металла.

Взаимодействие **1**, **3**, **4** с K[4]P36 или K[4]P37, содержащими соответственно по четыре группы в виде арилтрифенилфосфониобромидов [Ag–PPh₃]⁺Br[–] или арилдиэтиламино-

дифенилфосфониобромидов $[\text{Ar}-\text{P}(\text{Ph})_2\text{N}(\text{Et}_2)]^+\text{Br}^-$ на нижнем ободе молекулы, наблюдается только в Me_2CO . Независимо от используемого соединения платинового металла происходят внутрисферные превращения лигандов, индуцируемые растворителем и ионом платинового металла: при этом происходит гетеролитический разрыв одной из связей $\text{P}-\text{Ph}$ с отщеплением фенилбромидов PhBr . В результате группы $[\text{Ar}-\text{PPh}_3]^+\text{Br}^-$ в **K[4]P36** превращаются в арилдифенилфосфиновые группы $[\text{Ar}-\text{PPh}_2]$ с образованием лиганда **K[4]P36'**. Группы $[\text{Ar}-\text{P}(\text{Ph})_2\text{N}(\text{Et}_2)]^+\text{Br}^-$ в **K[4]P37** превращаются в арилдиэтиламино-фенилфосфиновые группы $[\text{Ar}-\text{P}(\text{Ph})\text{N}(\text{Et}_2)]$ с образованием лиганда **K[4]P37'**. При этом арилдиэтиламинофенилфосфиновые группы реагируют с ионами металлов с участием P^{III} -донорного центра.

Отрицательные значения координационного сдвига в комплексах **42** ($\Delta\delta_{\text{P}} = -21.51$ м.д.) и **43** ($\Delta\delta_{\text{P}} = -15.61$ м.д.), связанных с P^{III} , N^{III} -группами, указывает на частичный перенос электронной плотности на лиганд (π -связывание), что объясняется увеличением электроноакцепторной способности диэтиламинофенилфосфиновых групп и увеличением суммарной электроотрицательности N-гетероатомов-заместителей при атоме фосфора, по сравнению с дифенилфосфиновыми группами.

Регулированию электронного состояния в комплексах родия(III), диродия(II) и платины(IV) способствует наличие каликсрезорциновой структуры, способной к внутри- и межмолекулярному перераспределению электронной плотности вследствие наличия протяженной π -электронной системы. Наблюдается сохранение тетрацетатного кластерного фрагмента $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]$ при взаимодействиях как с **K[4]P35**, так и **K[4]P36-K[4]P37**. Также имеет место стабилизация его электронного состояния в виде $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$ за счет регулирования электронной и пространственной структуры макроциклом.

В соединении **32** координационный полиэдр представлен тетраядерным симметричным парамагнитным комплексом, образуемым с помощью арилдифенилфосфиновых групп каликсрезорциновых матриц за счет связей $\text{P}\rightarrow\text{Rh}$ и фрагментов дихлоропероксородия(III) вне полостей каликсрезорциновых матриц; при этом установлено образование частиц состава $\text{Rh}^{\text{III}}(\text{O}_2^-)$. Координационный полиэдр состава $\{\text{K[4]P35}\cdot 4[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{O}_2^-)]\cdot 2(\text{Cl}^-)\}$ образует разветвленную структуру. Родий(III)-содержащий фрагмент в комплексе является транс-изомером и мономером, в котором Rh^{III} имеет координационное число пять.

В соединениях **35**, **38**, **41** координационный полиэдр представлен биядерным симметричным диамагнитным комплексом нейтрального типа, образуемым с помощью арилдифенилфосфиновых (**35**, **38**) или арилдиэтиламинофенилфосфиновых (**41**) групп каликсрезорциновых матриц за счет связей $\text{P}\rightarrow\text{Rh}$ и фрагментов ди-(μ -хлоро)-тетрахлордиродий(III) вне полостей каликсрезорциновых матриц. Координационный полиэдр состава $\{\text{K[4]P35}\cdot [\text{Rh}_2\text{Cl}_6]\}$ образует разветвленную структуру. Родий(III)-содержащий

фрагмент в комплексе биядерный и является цис-изомером, в котором каждый из ионов Rh^{III} имеет координационное число шесть.

В соединениях **33**, **36**, **39**, **42** координационный полиэдр представлен биядерным симметричным диамагнитным комплексом нейтрального типа, образуемым с помощью арилдифенилфосфиновых (**33**, **36**, **39**) или арилдиэтиламинофенилфосфиновых (**41**) групп каликсрезорциновых матриц за счет связей $\text{P} \rightarrow \text{Pt}$ и фрагментов тетрахлоороплатина(IV). В комплексах **33**, **36** фрагменты тетрахлоороплатина(IV) располагаются внутрисферно по отношению к каликсрезорциновой матрице, являются транс-изомерами, в которых Pt^{IV} имеет координационное число 6. В комплексах **39**, **42** фрагменты тетрахлоороплатина(IV) располагаются внешнесферно по отношению к каликсрезорциновой матрице, являются цис-изомерами, в которых Pt^{IV} имеет координационное число 6.

В соединениях **34**, **37**, **40**, **43** координационный полиэдр представлен тетраядерным симметричным диамагнитным комплексом нейтрального типа, образуемым с помощью арилдифенилфосфиновых (**34**, **37**, **40**) или арилдиэтиламинофенилфосфиновых (**43**) групп каликсрезорциновых матриц за счет связей $\text{P} \rightarrow \text{Rh}$ и фрагментов тетрацетата диродия(II). В комплексах **34**, **37** фрагменты тетрацетата диродия(II) располагаются внутрисферно по отношению к каликсрезорциновой матрице, в комплексах **40**, **43** – внешнесферно. Диродий(II)-содержащий фрагмент является транс-изомером, в котором каждый из ионов $\text{Rh}(\text{II})$ в кластере $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$ имеет координационное число шесть.

ГЛАВА 7. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СИНТЕЗИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Перспективы практического использования новых соединений заложены в их функциональности. Для синтезированных соединений характерно разнообразие свойств: каталитические [410-411, 423-431] антибактериальные и антиоксидантные [346, 432-440]; проведено прогнозирование фармактивности [441-443] (таблицы Б.1-Б.2 Приложения Б). В рамках настоящей работы подробно приведены особенности функциональных свойств некоторых из синтезированных соединений на примере каталитической активности в реакциях гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты (ГДМК) и комплексно-радикальной полимеризации (КРП) мономеров винилового ряда, а также на примере антибактериальной (бактерицидной) активности при биодеградациии нефти сульфатовосстанавливающими бактериями (СВБ).

7.1. Структурные особенности супрамолекулярных комплексов как определяющий фактор каталитической активности

Супрамолекулярные комплексы ионов металлов перспективны в качестве катализаторов, поскольку могут отличаться высокой селективностью и полифункциональностью. При этом использование больших молекулярных платформ решает ряд проблем гомогенного катализа. Так, активные центры в супрамолекулярных комплексах могут быть расположены на периферии молекул в виде функциональных групп, а сама молекулярная платформа макрогетероцикла несет функцию подложки. В этом случае, будучи микрогетерогенными, супрамолекулярные соединения являются промежуточными между гомогенными и гетерогенными катализаторами.

Ранее, в главе 1, отмечено, что реакция ГДМК интересна как в практическом, так и теоретическом аспектах. Процесс может использоваться для выведения избытков HCOOH, если она образуется как побочный продукт, либо в процессах гидрирования различных молекул [111, 171, 172], что принципиально важно при создании производств с минимальным воздействием на окружающую среду.

Реакция ГДМК актуальна для разработок в водородной энергетике. Получаемый в результате реакции молекулярный водород признан наиболее перспективным альтернативным источником энергии, безвредным для окружающей среды. При этом муравьиная кислота считается одним из наилучших и безопасных источников водорода для топливных элементов [173, 174], поскольку ее транспортировка и использование не требует создания специальных условий, которые необходимы при работе со сжиженным водородом. Для решения

теоретических вопросов реакция ГДМК информативна для изучения способности центрального атома переходного металла к катализу путем переноса электронной плотности [169, 170] и активации С–Н-связи α -углеродных атомов, что важно для понимания механизмов каталитических процессов выделения водорода [183]. Таким образом, благодаря вышеперечисленным достоинствам реакция ГДМК была выбрана в качестве модельной для изучения каталитической активности синтезированных соединений.

При этом, подтвердив каталитическую активность на одной реакции, нами была предпринята попытка выявить каталитическую активность соединения при его участии в другой, отличной от реакции ГДМК. В качестве таковой нами использовалась КРП виниловых мономеров. С практической точки зрения полимеры винилового ряда составляют основу различных композиционных и лакокрасочных материалов и поэтому важны в разных отраслях промышленности. Приоритетом является контролируемый синтез полимеров с заданной ММ и узким ММР [188-192, 114].

7.2. Каталитическая активность каликс[4]резорциновых комплексов родия в реакции гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты

Исследования взаимодействий соединений родия с производными каликс[4]резорцинов показали, что в реакциях каликсрезорциновая структура способна к внутри- и межмолекулярному перераспределению электронной плотности. Поэтому каталитический механизм действия комплексов родия, содержащих каликсрезорциновую структуру, будет несколько иным, чем в ранее представленных работах.

Из синтезированных в работе комплексов родия, проверенных на наличие каталитической активности в реакции гомогенного разложения НСООН, выделяется несколько соединений {соединения **32**, **26**, **34** (**37**)}

Так, в частности, в продукте **34** (**37**) родиевый центр в супрамолекулярном комплексе сохраняет каталитические свойства, характерные для карбоксилатных кластеров $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$. При проведении реакции ГДМК при изучении кинетики реакции и анализе влияния концентрации соединения **34** (**37**) и температуры процесса на ТОФ установлено, что ТОФ (2106 час⁻¹) на порядок выше, чем для комплексов с немакроциклической структурой лиганда. Например, для $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – ТОФ равен 3 час⁻¹; для $\text{Rh}_2\text{Cl}_6[\text{P}(\text{OEt})_3]_4$ – ТОФ равен 302 час⁻¹. Таким образом, усиление стерического экранирования каталитического центра полезно для контроля стерео- и региоселективности в процессах [410, 424].

Исследования взаимодействий соединений родия с производными каликс[4]резорцинов показали, что в реакциях каликсрезорциновая структура способна к внутри- и межмолекулярному перераспределению электронной плотности. В результате каталитический

механизм действия комплексов родия, содержащих каликсрезорциновую структуру, будет несколько иным, чем представленный ранее в работах [181, 187].

Из синтезированных и представленных в работе комплексов родия, проверенных на наличие каталитических свойств в реакции гомогенного разложения НСООН, выделяются соединения **26** и **32**. Очевидно, что высокая каталитическая активность этих соединений обусловлена в первую очередь наличием пероксид-ионов и возможностью перераспределения электронной плотности между координационным центром и каликсрезорциновой матрицей. Поэтому изучение каталитической активности соединений **26** и **32** в реакции ГДМК представлено более подробно в рамках настоящей работы [411, 423-429].

7.2.1. Каталитическая активность каликс[4]резорциновых метилендиметиламино- и арилдифенилфосфиносодержащих пероксодихлорокомплексов родия(III)

Совместная растворимость участников процесса в гомогенных процессах обязательна. Условиям совместной растворимости соединений НСООН и **32** или **26** отвечает растворитель формамид (ФМ). Функционализированные каликс[4]резорцины в зависимости от условий реакции могут проявлять поверхностно-активные свойства. Поэтому были изучены поверхностно-активные свойства соединений **32** и **26** в условиях, совпадающих с будущими «рабочими» условиями в реакции. В качестве примера приведены зависимости $\sigma=f(c)$, $n=f(c)$ и $\chi=f(c)$ для соединения **32** (рисунки 124, 125, 126).

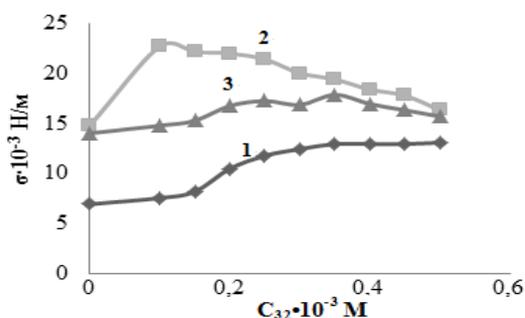


Рисунок 124 – Изменение поверхностного натяжения растворов в зависимости от C_{32} при ФМ: ДО (об. %): 1 – 10: 90; 2 – 20: 80; 3 – 30: 70; $C_{32} = 1 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-4}$ М

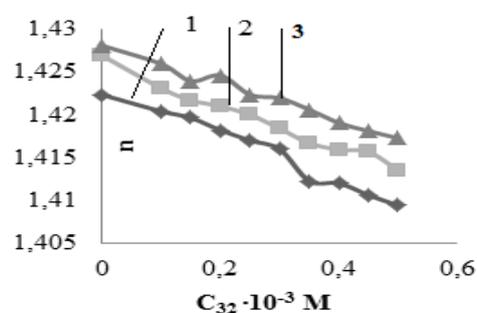


Рисунок 125 – Изменение показателя преломления растворов в зависимости от C_{32} при ФМ: ДО (об. %): 1 – 10: 90; 2 – 20: 80; 3 – 30: 70; $C_{32} = 1 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-4}$ М

Из зависимостей $\sigma=f(C)$ и $n=f(C)$ (рисунки 124, 125) следует, что соединение **32** в исследуемых условиях каталитической реакции (в той же области концентраций и растворителях в присутствии и отсутствии НСООН) не ассоциируется и не агрегируется.

Для выяснения влияния содержания ФМ на каталитическую активность соединений использовался диоксан (ДО) в составе бинарного растворителя ФМ–ДО. Изучение

зависимостей $\chi=f(C)$ показало, что в исследуемых условиях каталитической реакции соединение **32** находится практически в недиссоциированном состоянии (рисунок 126).

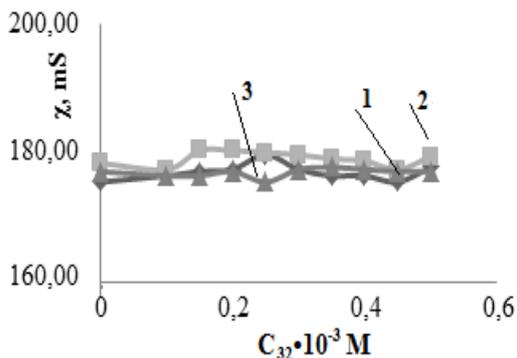


Рисунок 126 – Изменение электропроводности растворов в зависимости от C_{32} при ФМ: ДО (об. %): 1 – 10: 90; 2 – 20: 80; 3 – 30: 70; $C_{32} = 1 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-4}$ М

Близкие и аналогичные результаты получены при изучении зависимостей $\sigma=f(C)$ и $\chi = f(C)$ для соединения **26** [423]: в смесях ФМ–ДО и ФМ–ДО–НСООН соединение **26** находится практически в недиссоциированном состоянии и не ассоциируется/ не агрегируется в выбранных условиях каталитической реакции гомогенного разложения НСООН.

Исследование реакции гомогенного дегидрирования НСООН в присутствии **32** и **26**.

Каталитическая активность соединений **32** и **26** изучалась при $C = 1.0 \cdot 10^{-4}$; $2.5 \cdot 10^{-4}$; $5.0 \cdot 10^{-4}$ М и бинарном растворителе ФМ–ДО при следующих соотношениях ФМ: ДО (об. %) = 10: 90; 20: 80; 30: 70. Выбор низкой области концентраций связан с тем, что обычно минимальная концентрация катализатора является одним из важных условий его применимости.

Исследования кинетики гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты в присутствии соединений **32**, **26** показали [423, 427, 428], что разложение НСООН, описывается уравнением реакции (26):



Серия кинетических экспериментов (рисунок Б.1) по каталитическому разложению НСООН в присутствии соединений **32**, **26** волюмометрически и хроматографически показала, что стехиометрия уравнения реакции (26) сохраняется неизменной.

Ниже, на рисунках 127-128 приведены во времени зависимости объема выделяющихся газов ($\text{Н}_2 + \text{СО}_2$) в присутствии соединений **32** или **26** при различных температурах для условий: $C_{32, 26} = 2.5 \cdot 10^{-4}$ М и Ф: ДО = 20: 80 (об.%). Характер приведенных зависимостей сохраняется и для других исследованных концентраций соединений **32**, **26** и соотношений растворителей.

Зависимость объема выделяющихся газов от времени имеет вид, типичный для каталитических реакций, протекающих по уравнению псевдопервого порядка [444], поскольку проводилась в избытке НСООН ($C_{\text{НСООН}} = 0.5$ М). Заметного разложения НСООН не наблюдалось при использовании смеси веществ, исходных для соединений **32** или **26**, и при использовании отдельно взятых соединений **К[4]Р35** и **1** или **К[4]Р33** и **1**.

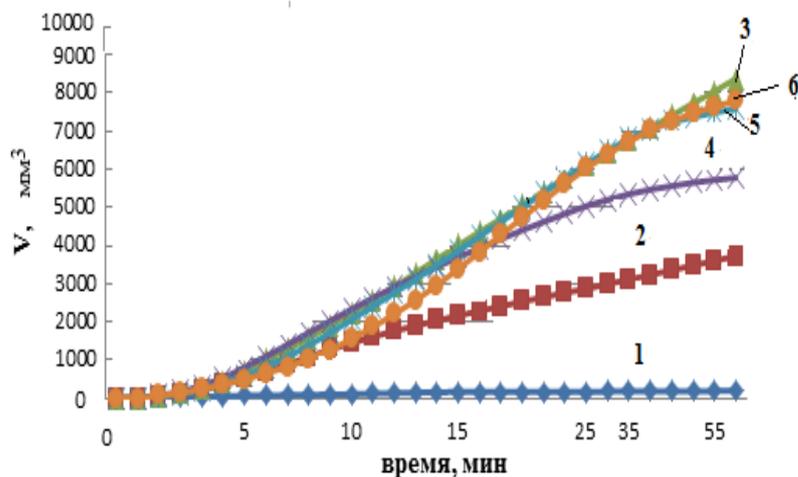


Рисунок 127 – Зависимость объема выделяющихся газов ($\text{H}_2 + \text{CO}_2$, мм^3) во времени в присутствии **32** в реакции гомогенного дегидрирования НСООН при условиях $C_{32} = 2.5 \cdot 10^{-4}$ М и ФМ: ДО = 20: 80 (об. %): 1 – $t=40^\circ\text{C}$, 2 – $t=50^\circ\text{C}$; 3 – $t=60^\circ\text{C}$; 4 – $t=70^\circ\text{C}$; 5 – $t=80^\circ\text{C}$; 6 – $t=90^\circ\text{C}$

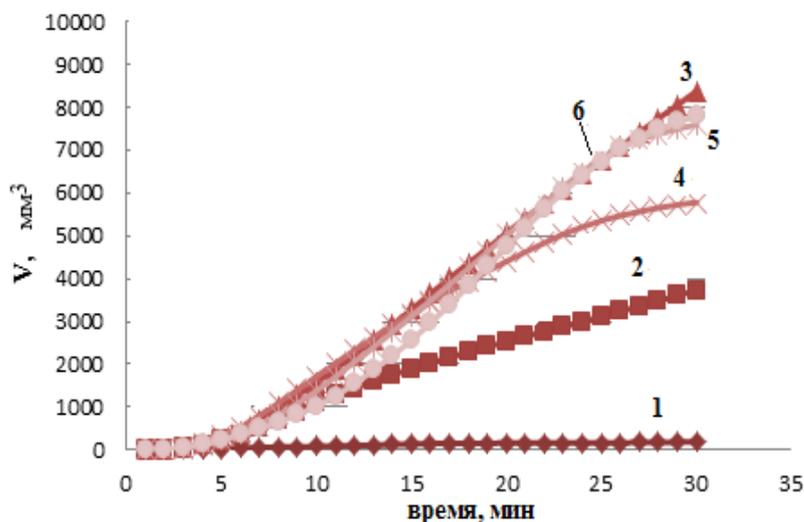


Рисунок 128 – Зависимость объема выделяющихся газов ($\text{H}_2 + \text{CO}_2$, мм^3) во времени в присутствии **26** в реакции гомогенного дегидрирования НСООН при условиях $C_{19} = 2.5 \cdot 10^{-4}$ М и ФМ: ДО = 20: 80 (об. %): 1 – $t=40^\circ\text{C}$, 2 – $t=50^\circ\text{C}$; 3 – $t=60^\circ\text{C}$; 4 – $t=70^\circ\text{C}$; 5 – $t=80^\circ\text{C}$; 6 – $t=90^\circ\text{C}$

Следует отметить, что при температуре 60°C объем выделившихся газов больше, чем при 70°C , и практически соответствует объему газов при 80°C и 90°C . Это связано с постепенным увеличением кинетической энергии участников процесса. С достижением оптимальных ее значений доступность каталитических центров становится максимальной. При дальнейшем увеличении кинетической энергии участников процесса доступность каталитических центров не изменяется.

За ходом каталитической реакции осуществлялся спектральный контроль, который показал следующие особенности. Сравнение ЭСП в УФ- и видимой областях исходных растворов соединений **32** и **26** в смеси ФМ–ДО–НСООН и растворов реакционных смесей с

ними через 10-30 минут после начала реакции показывает уменьшение интенсивности полос поглощения ($d-d$) переходов при 440, 410, 380 нм для соединения **32** и при 380; 360, 310 нм для соединения **26**. Полосы поглощения ПЗМЛ при 340, 530, 550 нм в соединении **32** и при 400; 460, 500 в соединении **26** практически исчезают в первые пять минут реакции. Исследования методом ЭПР также не фиксирует парамагнитных продуктов в реакционной среде через 5–10 минут после начала реакции.

Также для соединения **32** в спектре ЯМР³¹P наблюдается один резонансный сигнал фосфора (δ_p 26.12 м.д.), что указывает на отсутствие отщепления молекулы **K[4]P35** в ходе реакции гомогенного дегидрирования.

После окончания реакции кислоту из раствора удаляли, и в токе аргона выделялся светло-коричневый продукт **32а** или бордовый продукт **26а**, физико-химические и спектральные характеристики которого показывают близкое сходство с исходными соединениями **32** или **26**.

Кинетические и активационные параметры реакции гомогенного разложения НСООН в присутствии изучаемых соединений. Установлено, что соединение **32** в смесях ФМ–ДО находятся практически в недиссоциированном состоянии (рисунки 124–126). Аналогичные результаты получены для соединения **26** [423]. Следовательно, взаимодействие НСООН с комплексом **26** будет проходить по законам и механизму, близкому к тому, что выявлен для **32** [423, 425, 427-429]. Кроме того, во второй половине 20-го века исследованы реакции гомогенного разложения НСООН в смесях ФМ–ДО в присутствии комплексов Rh^I и Rh^{III} с фосфин- и фосфитсодержащими немакроциклическими лигандами [181, 182]. В этих работах при исследованиях электропроводности отмечено, что изучаемые комплексы также находятся практически в недиссоциированном состоянии.

Кинетический закон, описывающий *распад переходного комплекса с формиат-ионом в соединениях 32 и 26*, имеет вид (уравнение 27):

$$W = k_{\text{набл}} [\text{Rh}] \quad (27), \quad \text{где } k_{\text{набл}} = k[\text{НСООН}].$$

Экспериментальные значения скорости реакции рассчитывались по уравнению 28:

$$W = V / (2\tau \cdot 60 \cdot V_r), \text{ моль/сек} \quad (28),$$

где V – общий объем H_2 и CO_2 , который выделился за время τ при данной температуре и давлении; V_r – объем, занимаемый 1 молем газа при температуре опыта и атмосферном давлении в момент проведения эксперимента.

Кинетические параметры реакции получены путём подстановки экспериментальных значений скорости в уравнение (23) и далее представлены в виде величины активности каталитического центра TOF (turnover frequency, дословно «частотой оборота») согласно уравнению 29 [445]:

$$\text{TOF} = n(\text{НСООН}) / n(\text{cat}) \cdot \tau, \quad (29),$$

где $n(\text{НСООН})$ – количество прореагировавшей НСООН , моль; τ – единица времени, час; $n(\text{cat})$ – количество молей активных центров катализатора, моль.

$$\text{Расчеты } n(\text{cat}) \text{ проведены по уравнению 30: } n(\text{cat}) = 4 \cdot m/M \quad (30),$$

где 4 – количество атомов Rh в структурной единице соединений $\{\mathbf{K[4]P35 \cdot 4[Rh^{III}(O_2^-)2(Cl^-)]}\}$ (32) или $\{\mathbf{K[4]P33 \cdot 4[Rh^{III}(O_2^-)2(Cl^-)]}\}$ (26); m – масса навески соединений 32, 26 в эксперименте, г; M – молекулярная масса структурной единицы соединений 32, 26, г/моль.

Из температурных зависимостей $k_{\text{набл}}$ и TOF в Аррениусовских координатах получены значения энергии активации E_a и E_{TOF} . В таблицах 49-50, представлены кинетические и активационные параметры реакции ГДМК в присутствии соединений 26, 32 в TOF и $E_{\text{TOF(MAXcp)}}$ для области температур 40-90°C.

Таблица 49 – Кинетические и активационные параметры реакции каталитического дегидрирования НСООН для соединений 26 при различных условиях: τ^* - время достижения max значения TOF ; ФМ: ДО (об. %); C_{26} (М)

$t, ^\circ\text{C}$	40	50	60	70	80	90
ФМ: ДО = 10: 90; $C = 1.0 \cdot 10^{-4}$; $E_{\text{TOF(MAXcp)}} = 5.1 \text{ ккал/моль}$; $E_{\text{TOF(MAXcp)}} = 21.4 \text{ кДж/моль}$						
TOF, час ⁻¹	3	13.6	15.7	18.8	22	23.6
τ^* , мин	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0
ФМ: ДО = 20: 80; $C = 1.0 \cdot 10^{-4}$; $E_{\text{TOF(MAXcp)}} = 10.2 \text{ ккал/моль}$; $E_{\text{TOF(MAXcp)}} = 42.8 \text{ кДж/моль}$						
TOF, час ⁻¹	12	129	239	294	415	601
τ^* , мин	120	20	19	19	20	20
ФМ: ДО = 30: 70; $C = 1.0 \cdot 10^{-4}$; $E_{\text{TOF(MAXcp)}} = 11.1 \text{ ккал/моль}$; $E_{\text{TOF(MAXcp)}} = 46.5 \text{ кДж/моль}$						
TOF, час ⁻¹	77	268	368	1508	3185	3903
τ^* , мин	9	4	19	25	20	9
ФМ: ДО = 10: 90; $C = 2.5 \cdot 10^{-4}$; $E_{\text{TOF(cp)}} = 7.1 \text{ ккал/моль}$; $E_{\text{TOF(cp)}} = 29.7 \text{ кДж/моль}$						
TOF, час ⁻¹	33	126	218	312	322	444
τ^* , мин	20	4	6	5	10	16
ФМ: ДО = 20: 80; $C = 2.5 \cdot 10^{-4}$; $E_{\text{TOF(MAXcp)}} = 7.7 \text{ ккал/моль}$; $E_{\text{TOF(MAXcp)}} = 32.1 \text{ кДж/моль}$						
TOF, час ⁻¹	69	810	1593	1363	1596	1554
τ^* , мин	5	12	20	15	20	20
ФМ: ДО = 30: 70; $C = 2.5 \cdot 10^{-4}$; $E_{\text{TOF(MAXcp)}} = 9.3 \text{ ккал/моль}$; $E_{\text{TOF(MAXcp)}} = 38.8 \text{ кДж/моль}$						
TOF, час ⁻¹	52	516	632	574	1809	1803
τ^* , мин	16	20	20	20	20	20
ФМ: ДО = 10: 90; $C = 5.0 \cdot 10^{-4}$; $E_{\text{TOF(MAXcp)}} = 5.0 \text{ ккал/моль}$; $E_{\text{TOF(MAXcp)}} = 21.1 \text{ кДж/моль}$						
TOF, час ⁻¹	88	308	368	526	543	590
τ^* , мин	2	9	13	8	15	20
ФМ: ДО = 20: 80; $C = 5.0 \cdot 10^{-4}$; $E_{\text{TOF(MAXcp)}} = 7.8 \text{ ккал/моль}$; $E_{\text{TOF(MAXcp)}} = 32.5 \text{ кДж/моль}$						
TOF, час ⁻¹	13	444	466	529	768	284
τ^* , мин	10	13	10	10	12	17
ФМ: ДО = 30: 70; $C = 5.0 \cdot 10^{-4}$; $E_{\text{TOF(MAXcp)}} = 6.9 \text{ ккал/моль}$; $E_{\text{TOF(MAXcp)}} = 28.8 \text{ кДж/моль}$						
TOF, час ⁻¹	48	302	490	493	639	706
τ^* , мин	9	10	9	12	13	14

В качестве примера представлен расчет кинетических и активационных параметров реакции для условий: ФМ: ДО = 20: 80 об. %; $C_{32} = 2.5 \cdot 10^{-4}$ М, $t = 60^\circ\text{C}$ (таблицы Б.2-Б.6 рисунок Б.2 Приложения Б).

Таблица 50 – Кинетические и активационные параметры реакции каталитического дегидрирования НСООН для соединения **32** при различных условиях: τ^* - время достижения max значения TOF; ФМ: ДО (об. %); C_{32} (М)

$t, ^\circ\text{C}$	40	50	60	70	80	90
<i>ФМ: ДО = 10: 90; $C = 1.0 \cdot 10^{-4}$; $E_{\text{TOF}(\text{MAXcp})} = 9.2$ ккал/моль; $E_{\text{TOF}(\text{MAXcp})} = 38.50$ кДж/моль</i>						
TOF, час ⁻¹	3.6	27.1	37.1	53.3	75.0	128.4
τ^* , мин	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0
<i>ФМ: ДО = 20: 80; $C = 1.0 \cdot 10^{-4}$; $E_{\text{TOF}(\text{MAXcp})} = 12.19$ ккал/моль; $E_{\text{TOF}(\text{MAXcp})} = 51.00$ кДж/моль</i>						
TOF, час ⁻¹	19.9	222.4	412.3	515.3	716.0	1079.5
τ^* , мин	120.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
<i>ФМ: ДО = 30: 70; $C = 1.0 \cdot 10^{-4}$; $E_{\text{TOF}(\text{MAXcp})} = 12.42$ ккал/моль; $E_{\text{TOF}(\text{MAXcp})} = 51.97$ кДж/моль</i>						
TOF, час ⁻¹	126.6	450.6	634.7	3075.7	5365.3	4394.8
τ^* , мин	6.0	13.0	20.0	20.0	20.0	13.0
<i>ФМ: ДО = 10: 90; $C = 2.5 \cdot 10^{-4}$; $E_{\text{TOF}(\text{MAXcp})} = 5.90$ ккал/моль; $E_{\text{TOF}(\text{MAXcp})} = 24.68$ кДж/моль</i>						
TOF, час ⁻¹	56.4	217.0	376.1	538.1	555.5	764.8
τ^* , мин	20.0	4.0	6.0	5.0	10.0	16.0
<i>ФМ: ДО = 20: 80; $C = 2.5 \cdot 10^{-4}$; $E_{\text{TOF}(\text{MAXcp})} = 7.95$ ккал/моль; $E_{\text{TOF}(\text{MAXcp})} = 33.26$ кДж/моль</i>						
TOF, час ⁻¹	120.9	1620.1	3185.2	2725.3	3191.8	3107.1
τ^* , мин	14.0	12.0	20.0	15.0	20.0	20.0
<i>ФМ: ДО = 30: 70; $C = 2.5 \cdot 10^{-4}$; $E_{\text{TOF}(\text{MAXcp})} = 9.23$ ккал/моль; $E_{\text{TOF}(\text{MAXcp})} = 38.63$ кДж/моль</i>						
TOF, час ⁻¹	89.5	889.6	1089.2	989.4	3065.9	3107.1
τ^* , мин	16.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
<i>ФМ: ДО = 10: 90; $C = 5.0 \cdot 10^{-4}$; $E_{\text{TOF}(\text{MAXcp})} = 4.92$ ккал/моль; $E_{\text{TOF}(\text{MAXcp})} = 20.59$ кДж/моль</i>						
TOF, час ⁻¹	151.9	530.4	634.2	905.9	935.9	1017.6
τ^* , мин	2.0	9.0	13.0	8.0	15.0	20.0
<i>ФМ: ДО = 20: 80; $C = 5.0 \cdot 10^{-4}$; $E_{\text{TOF}(\text{MAXcp})} = 7.77$ ккал/моль; $E_{\text{TOF}(\text{MAXcp})} = 32.53$ кДж/моль</i>						
TOF, час ⁻¹	21.7	764.4	802.8	911.3	1323.6	490.1
τ^* , мин	11.0	13.0	10.0	11.0	12.0	17.0
<i>ФМ: ДО = 30: 70; $C = 5.0 \cdot 10^{-4}$; $E_{\text{TOF}(\text{MAXcp})} = 5.97$ ккал/моль; $E_{\text{TOF}(\text{MAXcp})} = 24.97$ кДж/моль</i>						
TOF, час ⁻¹	57.2	419.7	682.8	648.8	841.1	927.1
τ^* , мин	12.0	11.0	9.0	12.0	13.0	14.0

Анализ данных таблиц 47 и 48 показал, что при $C_{32, 26} = 5.0 \cdot 10^{-4}$ М увеличение содержания формамида ФМ в среде на $E_{\text{TOF}(\text{MAXcp})}$ не влияет, однако $E_{\text{TOF}(\text{MAXcp})}$ для всех случаев наблюдается при 80-90°C.

В случае низкой и средней концентрации ($1.0 \cdot 10^{-4}$ М и $2.5 \cdot 10^{-4}$ М) $E_{\text{TOF}(\text{MAXcp})}$ увеличивается с ростом содержания формамида в среде, однако при $C_{32, 26} = 2.5 \cdot 10^{-4}$ М и содержании формамида среде 20 об.% $E_{\text{TOF}(\text{MAXcp})}$ незначительно отличается от максимальной при содержании ФМ в среде 30 об.%. При этом, при содержании формамида в среде 20 об.% $E_{\text{TOF}(\text{MAXcp})}$ проявляется при более низкой температуре, чем при содержании формамида в среде 30 об.%.

Проведенный совокупный анализ влияния концентрации соединений **32** и **26**, температуры реакции и соотношения растворителей (об.%) на TOF показал следующие закономерности (рисунки 129, 130). *Причем для соединения 26 процессы аналогичны или близки к процессам, протекающим в присутствии соединения 32.*

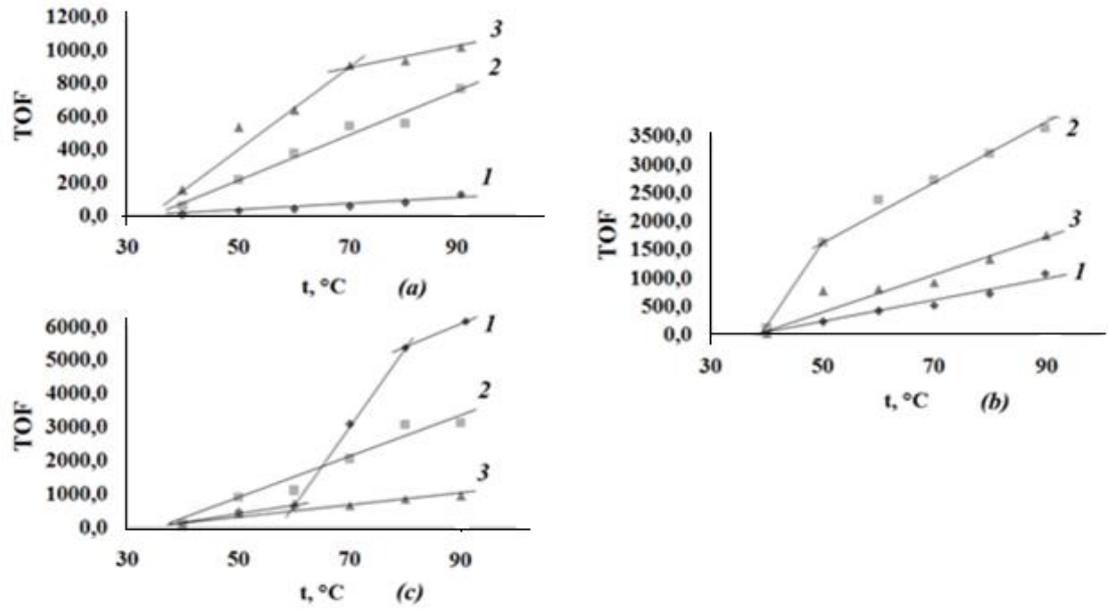


Рисунок 129 – Зависимость TOF от температуры для соединения **32** (TOF- выбранный показатель каталитической активности **32**), где 1 – $C_{32} = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, 2 – $C_{32} = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, 3 – $C_{32} = 5.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ при разных соотношениях ФМ: ДО (об. %): (a) 10: 90; (b) 20: 80; (c) 30: 70

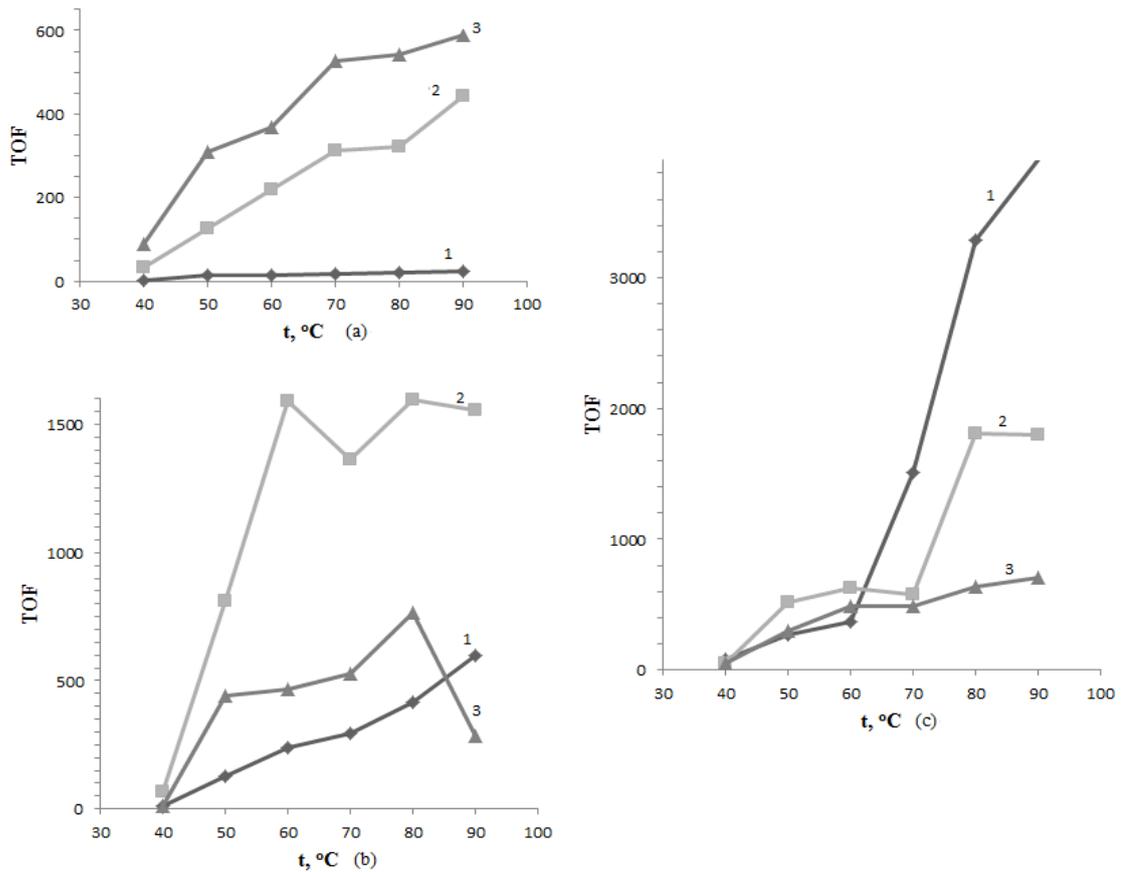


Рисунок 130 – Зависимость TOF от температуры для соединения **26** (TOF- выбранный показатель каталитической активности **26**), где 1 – $C_{26} = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, 2 – $C_{26} = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, 3 – $C_{26} = 5.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ при разных соотношениях ФМ: ДО (об. %): (a) 10: 90; (b) 20: 80; (c) 30: 70

Так, при $C_{32, 26} = 1.0 \cdot 10^{-4}$ М ТОФ повышается с ростом содержания формамида (об.%) в среде ФМ: ДО (рисунки 129а, 129б, 129с, 130а, 130б, 130с).

В случае возрастания концентрации до $5.0 \cdot 10^{-4}$ М рост содержания формамида (об.%) в среде ФМ: ДО не влияет на ТОФ, которая имеет близкие значения при содержании в среде Ф = 30 об. % или 10 об. % (рисунки 129а, 129б, 129с, 130а, 130б, 130с).

$ТОФ_{MAX}$ при $C_{32, 26} = 2.5 \cdot 10^{-4}$ М наблюдается при соотношении ФМ: ДО = 20: 80 (об. %) (рисунки 129б, 130б).

Небольшие отличия в процессе в присутствие соединений **32** и **26** наблюдается при $C_{32,26} = 2.5 \cdot 10^{-4}$ М (рисунки 129а, 129б, 129с, 130а, 130б, 130с). Так, ТОФ максимально при составе ФМ: ДО = 30: 70 (об. %) и ТОФ минимально при составе ФМ: ДО = 10: 90 (об. %). Однако разница в значениях ТОФ при составе ФМ: ДО = 30: 70 (об. %) и ФМ: ДО = 20: 80 (об. %) незначительна. Резкое возрастание ТОФ при составе среды ФМ: ДО = 30: 70 (об. %) неэффективно и небезопасно для процессов, протекающих с выделением газовых продуктов.

Таким образом, ТОФ возрастает с ростом концентрации **32** или **26** и температуры процесса при содержании формамида в среде 10 об.%(рисунки 129а, 130а). При содержании формамида в среде **30** об.%(наблюдается обратная зависимость и более высокое ТОФ наблюдается при меньшей концентрации (рисунки 129с, 130с), но при более высокой температуре.

В случае содержания формамида в среде 20 об % при среднем значении концентрации соединений **26** или **32** ($2.5 \cdot 10^{-4}$ М) наблюдается резкое возрастание ТОФ в области температур от 40°C до 60°C , но далее с увеличением температуры процесса рост ТОФ замедляется (рисунки 129б, 130б), что эффективно и безопасно для процессов с выделением газовых продуктов.

*Таким образом, процессы, протекающие при каталитическом разложении НСООН в присутствие соединений **32** или **26**, имеют аналогичный или близкий характер.* В общем случае, для процессов, протекающих в присутствии катализатора, с практической точки зрения более выгодным являются небольшие концентрации катализатора при низких температурах. Поэтому рекомендованы следующие оптимальные условия: $t = 60^{\circ}\text{C}$; $C_{32,26} = 2.5 \cdot 10^{-4}$ М; состав среды ФМ: ДО = 20: 80 (об.%). Все остальные исследования проведены при условиях, оптимальных для проявления каталитической активности соединений **32** или **26**.

Анализ влияния некоторых из растворителей на кинетические и активационные параметры реакции в оптимальных условиях. Поскольку состав растворителя влияет на протекание реакции, то проанализировано влияние ДП и полярности среды на каталитическую активность соединений при $C_{32, 26} = 2.5 \cdot 10^{-4}$ М (таблица 51). В бинарном растворителе ФМ–ДО с увеличением содержания формамида (об. %) симбатно росту диэлектрической проницаемости

среды возрастает E_{TOF} (таблица 51). Однако более высокие значения TOF наблюдаются в смеси ФМ–ДО при содержании формамида 20 об. %.

Таблица 51 – Влияние состава растворителей на кинетические и активационные параметры реакции $\text{НСООН} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ при $C_{32,26} = 2.5 \cdot 10^{-4}$ М

растворитель	t, °С	Соединение 32			Соединение 26		
		TOF, час ⁻¹	τ^* , мин	$E_{\text{TOF(ср)}}$, кДж/моль	TOF, час ⁻¹	τ^* , мин	$E_{\text{TOF(ср)}}$, кДж/моль
ФМ: ДО = 10: 90 об. %	50	217.0	4.0	28.99	126.0	4.0	29.20
	60	376.1	6.0		218.0	6.0	
ФМ: ДО = 20: 80 об. %	50	1620.1	12.0	31.60	810.0	12.0	30.41
	60	3185.2	20.0		1593.0	20.0	
ФМ: ДО = 30: 70 об. %	50	889.6	20.0	37.58	516.0	20.0	37.74
	60	1089.2	20.0		632.0	20.0	
абс. ДО	50	470.8	20.0	30.80	273.0	20.0	30.79
	55	665.4	18.0		386.0	18.0	
	60	1016.4	19.0		590.0	19.0	
абс. ТГФ	25	299.8	11.0	27.15	174.0	11.0	27.46
	30	364.5	15.0		212.0	15.0	
	40	630.4	19.0		366.0	19.0	
абс. ДМФА	50	230.0	20.0	50.35	125.0	20.0	53.65
	55	401.4	20.0		233.0	20.0	
	60	525.3	19.0		305.0	19.0	

В унарных растворителях подобной зависимости для TOF не наблюдается. В абсолютном ДО и при переходе к более полярным ТГФ и ДМФА на TOF и E_{TOF} влияние роста диэлектрической проницаемости не наблюдается. Наибольшее значение TOF и E_{TOF} наблюдается в ДО. Таким образом, реакция ускоряется при добавлении формамида в связи с его высокой сольватирующей способностью по отношению к НСООН и поэтому *действие растворителей в данном случае носит специфический характер.*

Сравнение каталитической активности комплексов Rh^{III} в реакции ГДМК.

Сравнение результатов тестирования каталитической активности комплексов родия, в которых лиганды имеют разный уровень организации молекул [181-183, 185-187] показал, что результаты по TOF соединений **26** и **32** выше на 1-2 порядка (таблица 52).

Таблица 52 – Сравнение каталитической активности комплексов Rh^{III} , в которых лиганды имеют разный уровень организации молекул (τ^* - время максимального значения TOF)

Соединение; растворитель	C, M	t°С	TOF _{МАХ} , час ⁻¹ ; τ^* , мин
$\text{RhClCO}[\text{P}(\text{OPr-изо})_3]_2$; ФМ: ДО = 10:90	$(1.0 \div 2.5) \cdot 10^{-3}$	50	148.5; 65
$\text{Rh}_2\text{Cl}_2[\text{P}(\text{OPr-изо})_3]_4$; ФМ: ДО = 10:90	$(1.0 \div 2.5) \cdot 10^{-3}$	50	412.6; 20
$\text{Rh}_2\text{Cl}_6[\text{P}(\text{OEt})_3]_4$; ФМ: ДО = 10:90	$(1.0 \div 2.5) \cdot 10^{-3}$	40	302.2; 15
$\text{Rh}_2\text{Cl}_2[\text{P}(\text{OR})_2\text{OH}]_4$; ФМ: ДО = 10:90	$(1.0 \div 2.5) \cdot 10^{-3}$	50	-
$\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_2$; ФМ: ДО = 10:90	$(4.0 \div 6.0) \cdot 10^{-1}$	50	-
$[\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2]$; толуол	-	20	-
$\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; НСООН/триэтиленамин	-	40	~3; 360
Соединение 32 ; ФМ: ДО = 20:80	$2.5 \cdot 10^{-4}$	60	3186; 20; $\text{TOF}_{\text{cp}} = 2186$
Соединение 26 ; ФМ: ДО = 20:80	$2.5 \cdot 10^{-4}$	60	1593; 20; $\text{TOF}_{\text{cp}} = 1093$

Однако TOF комплекса **26** ниже, чем у комплекса **32** [423]. Отметим, что в расчетах и для сравнения промышленных катализаторов [445] обычно берется среднее значение TOF за общее время проведения реакции – TOF_{cp} , которое рассчитывается с учетом всех значений частных TOF, полученных за время проведения реакции (60 мин). При этом TOF_{max} рассчитывается, исходя из времени достижения максимального значения TOF. Поэтому для сравнении каталитической активности соединений **32** и **26** приведены два значения – TOF_{max} и TOF_{cp} .

7.2.2. Взаимосвязь между составом и каталитическими свойствами каликс[4]резорциновых метилендиметиламино- и арилдифенилфосфиносодержащих пероксодихлорокомплексов родия (III)

Координационные центры соединений **32** и **26** схожи. Оба содержат пероксодихлорокомплексы Rh^{III} . Поэтому, очевидно процессы, происходящие в присутствие обоих соединений в реакции гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты, имеют схожий и близкий характер. Данный вывод подтверждает аналогичные экспериментальные результаты, полученные при изучении влияния добавок хлорид-ионов на кинетические параметры реакции разложения $HCOOH$ с целью определения предлимитирующей стадии процесса.

Изучение основных стадий реакции гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты в присутствие соединений **32 и **26**.** Как показано в [181], для комплексов родия с фосфорсодержащими лигандами *без макроциклической составляющей* на предлимитирующей стадии в интермедиате первоначально замещается галогенид-ион с установлением равновесия по уравнению 31:

$$RhClCO(PPh_3)_2 + HCOOH \rightleftharpoons RhCO(PPh_3)_2HCOO + HCl, \quad (31).$$

Затем молекулы фосфина замещаются на формиат-ион в координационной сфере иона родия с последующим переносом двух электронов со скоординированного формиат-иона на ион родия с дальнейшим разрывом C–H связи. Однако каталитический механизм действия внешнесферного комплекса родия с фосфинсодержащим каликс[4]резорцином очевидно будет иметь иной характер.

Поскольку стехиометрия уравнения разложения $HCOOH$ (*уравнение 26*) в присутствие соединения **32** сохраняется, и комплекс **32** в составе имеет фосфинсодержащие лиганды, то мы допустили в первом приближении применение этого механизма для определения предлимитирующей стадии реакции. С этой целью изучили влияние добавок хлорид-ионов (в виде $NaCl$) на скорость разложения $HCOOH$ в присутствие соединения **32**. За изменением скорости реакции следили по изменению скорости падения уровня жидкости в манометре. Соотношение $[Cl^-]: [32]$ варьировали в пределах 1: 2.5÷15: 1. Аналогичные эксперименты

проделаны и в присутствии соединения **26**. Соотношение $[Cl^-]: [26]$ также варьировали в пределах 1: 2.5÷15: 1 (таблица 53).

Таблица 53 – Влияние добавок хлорид-ионов на кинетические параметры реакции разложения НСООН: $C_{32, 26} = 2.5 \cdot 10^{-4}$ М; ФМ: ДО = 20: 80 об. %

t, °С	50	60	60	60	60	60
Соединение 32						
№ опыта	1	2	3	4	5	6
$C_{NaCl} \cdot 10^4$, М	-	-	37.5	7.5	2.5	1.0
$W \cdot 10^{10}$, моль/с	413.0	735.0	21.6	20.8	20.6	16.8
Соединение 26						
№ опыта	7	8	9	10	11	12
$C_{NaCl} \cdot 10^4$, М	-	-	37.5	7.5	2.5	1.0
$W \cdot 10^{10}$, моль/с	413.0	735.0	25.0	24.1	24.0	20.4

Экспериментально полученные значения констант скорости для соединений **32** или **26** при добавлении различных количеств NaCl в пределах ошибки измерений равны, что доказывает взаимодействие одного формиат-иона с одним координационным центром соединения **32** либо **26** или первый порядок по одному координационному центру катализатора.

В частности, для концентраций хлорид-ионов большей или равной C_{32} (таблица 53, № 3-5) или C_{26} (таблица 53, № 9-11) наблюдается равное снижение скорости W . Небольшой прирост скорости с ростом концентрации хлорид-ионов объясняется изменением ионной силы раствора. Следовательно, хлорид-ионы тормозят процесс: замещают молекулу растворителя и «ингибируют» каталитический центр. Поэтому при использовании **32** или **26** вначале будут вытесняться именно молекулы растворителя. Затем на предлимитирующей стадии присоединение формиат-иона будет сопровождаться уходом хлорид-иона из координационной сферы **32** или **26** [423, 425, 427-429].

Экспериментальные данные использованы для квантовохимического моделирования стадий механизма реакции гомогенного разложения НСООН в присутствии каталитических количеств **32**. Механизм изучен на качественном уровне и подробно изложен в работах [425, 429, 417]. В рамках настоящей работы лишь кратко приведем основные стадии процесса. В присутствии соединения **32** на первой стадии происходит замещение пероксид-радикала на молекулу растворителя; на второй стадии – замещение молекулы растворителя на формиат-ион; на третьей стадии (предлимитирующей) – замещение хлорид-иона формиат-ионом, который становится бидентатно скоординированным к иону родия. На четвертой стадии (лимитирующей) происходит гетеролитический разрыв С–Н связи в формиат-ионе с образованием гидрид-ион и молекулы углекислого газа. На пятой стадии отщепляются гидрид-ион, молекула углекислого газа, а их места занимают хлорид-ион и молекула

растворителя. Далее в объеме раствора происходит рекомбинация гидрид-иона и протона с образованием молекулы водорода.

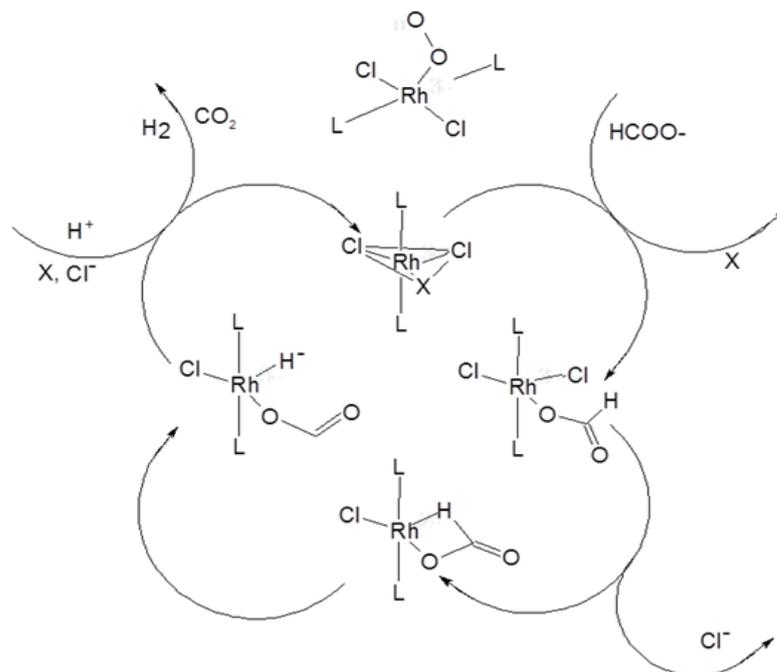


Рисунок 131 – Предполагаемый механизм реакции гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты в присутствии соединений **32** (L – лиганд, X – молекула растворителя)

Таким образом, квантовохимические расчёты в совокупности с кинетическими и физико-химическими исследованиями позволяют качественно представить отдельные стадии механизма гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты в присутствии соединения **32** схемой, представленной на рисунке 131. Структурно координационные центры соединений **32** и **26** схожи. Оба содержат пероксодихлорокомплексы Rh^{III} . Поэтому очевидно процессы, происходящие в присутствии этих соединений в реакции гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты, будут иметь близкий характер.

7.3. Каталитическая активность каликс[4]резорцинового арилдифенилфосфиносодержащего пероксодихлорокомплекса родия (III) в реакции комплексно-радикальной полимеризация мономеров винилового ряда

Каталитическая активность соединений **32** и **26** подробно изучена в реакции комплексно-радикальной полимеризация (КРП) мономеров винилового ряда метилметакрилата (MeMA) и винилацетата (ВА). Близким по строению активного центра к соединениям **32** и **26** является катализатор КРП метилметакрилата, описанный в работе [114], однако в структуре отсутствуют макроциклическая составляющая. В рамках настоящей работы приводятся подробно только результаты тестирования каталитической активности соединения **32**

В качестве иницирующей системы опробована смесь перекиси бензоила (ПБ) и соединения **32**. Исследованы зависимости константы скорости реакции ($k_{эфф}$) от различных концентраций **32** (C_{32}) в составе иницирующей смеси (ПБ + **32**) и зависимости константы скорости реакции ($k_{эфф}$) от соотношения растворителей ФМ: ДО (об. %).

В опытах с метилметакрилатом и винилацетатом каталитическая активность **32** исследована при $C_{32} = 0.5 \cdot 10^{-4} - 2.5 \cdot 10^{-4}$ М. Результаты расчетов кинетических параметров реакции полимеризации метилметакрилата и винилацетата при различных концентрациях соединения **32** представлены в таблице Б.7 Приложения Б. Пример расчета кинетических параметров представлен в таблице Б.8 и на рисунке Б.3 Приложения Б.

Кинетика начального этапа зафиксирована для метилметакрилата при составе растворителей ФМ: ДО (об.%) = 10: 90, 20: 80, 30: 70. Для винилацетата при увеличении объемного содержания ФМ до 30 об.% наблюдалось расслоение реакционной смеси.

В случае введения в ПБ добавки соединения **32** скорость процесса и эффективная константа скорости ($k_{эфф}$) увеличивается относительно холостого эксперимента и уже на начальном этапе полимеризации метилметакрилата или винилацетата с добавкой любого количества комплекса **32** к ПБ скорость процесса значительно выше, чем в присутствии только ПБ (таблица Б.6 Приложения Б).

Анализ влияния концентрации катализатора в составе иницирующей смеси и состава растворителя на кинетические параметры реакции комплексно-радикальной полимеризации. На рисунке 132 приведена зависимость константы скорости реакции комплексно-радикальной полимеризации метилметакрилата от концентрации соединения **32** в иницирующей смеси (ПБ + **32**). Наибольшая каталитическая активность достигается при $C_{32} = 1.25 \cdot 10^{-4}$ М, превышая значение для холостого эксперимента в 2.5 раза при соотношении растворителей ФМ: ДО (об. %) = 10: 90.

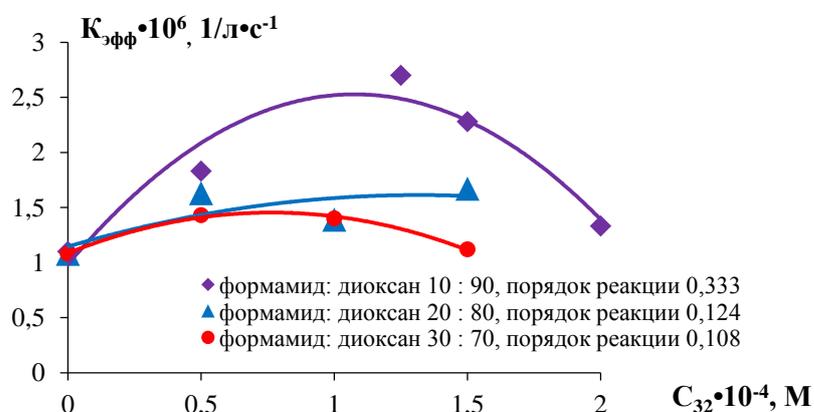


Рисунок 132 – Зависимость константы скорости реакции комплексно-радикальной полимеризации метилметакрилата от концентрации соединения **32** в иницирующей смеси при разных объемных соотношениях формамида и диоксана

С ростом концентрации соединения **32** $K_{эфф.}$ существенно снижается. С увеличением содержания формамида до 30 об. % в смеси растворителей $K_{эфф.}$ так же снижается, приближаясь к своему значению для $C_{32} = 0$ (рисунок 132).

Результаты по порядкам реакции (рисунок 132) при разных соотношениях ФМ: ДО (об.%) указывают на зависимость реакции от содержания в смеси растворителей формамида, что объясняется специфической сольватацией соединения **32** в формамиде и отмечено, например, в работах [427]. Кроме того при более значительном содержании формамида (более 10 об.%) растворимость метилметакрилата в формамиде возрастает, что снижает стерическую доступность активных радикальных центров полимеризации.

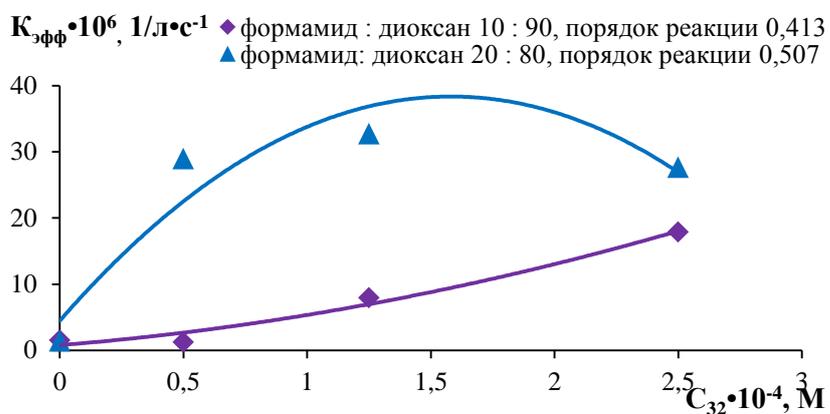


Рисунок 133 – Зависимость константы скорости реакции комплексно-радикальной полимеризации винилацетата от концентрации соединения **32** в иницирующей смеси при разных объемных соотношениях формамида и диоксана

На рисунке 133 представлена зависимость константы скорости реакции комплексно-радикальной полимеризации винилацетата от концентрации соединения **32** в иницирующей смеси при разных объемных соотношениях формамида и диоксана.

В случае введения в ПБ добавки соединения **32** уже на начальном этапе полимеризации винилацетата с добавкой любого количества комплекса **32** к ПБ скорость процесса значительно выше, чем в присутствии только ПБ (рисунок 133). В начальном периоде с добавлением в иницирующую смесь соединения **32** для соотношения ФМ: ДО = 10: 90 (об.%) происходит плавное увеличение $K_{эфф.}$ с максимальным значением $K_{эфф.} = 17.86$, т.е. почти в 20 раз выше, чем только с ПБ. Для этого же периода в то же время при соотношении ФМ: ДО = 20: 80 (об.%) $K_{эфф.}$ сначала довольно резко увеличивается, а затем снижается с увеличением концентрации соединения **32**, причем максимальное значение $K_{эфф.}$ достигает 32.75, т.е. более чем в 30 раз выше, чем при $C_1 = 0$.

При этом порядок реакции увеличивается с увеличением содержания в смеси растворителей формамида (рисунок 133), что можно объяснить специфической растворимостью самого мономера винилацетата в бинарной смеси растворителей ФМ–ДО различного

объемного состава. Однако данных по КРК винилацетата для 30% объемного содержания формамида в смеси растворителей не получено и поэтому однозначный вывод по закономерности сделать сложно.

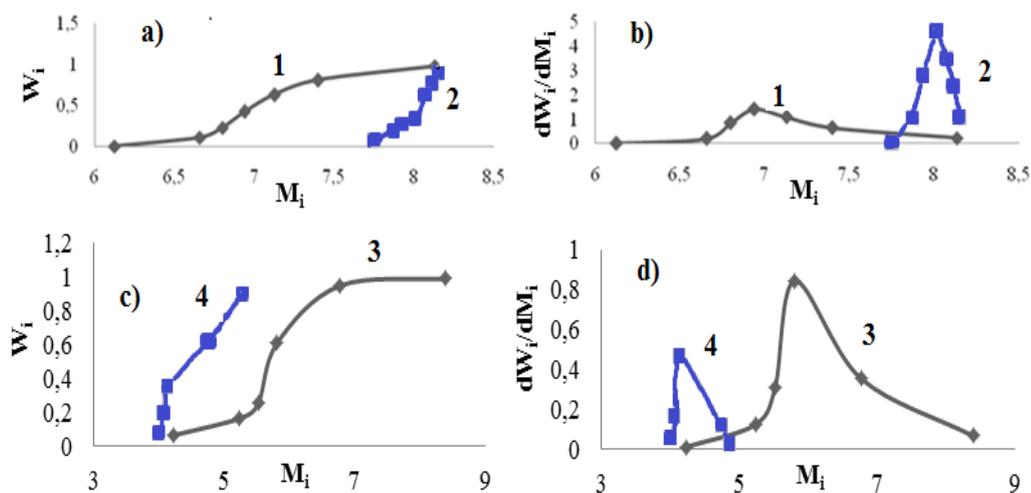


Рисунок 134 – Усредненные интегральные (а, с) и дифференциальные (b, d) кривые молекулярно-массового распределения при разных C_{32} в составе инициатора (**ПБ + соединение 32**) и при разных соотношениях растворителей в составе смеси растворителей (Φ : ДО, об. %) для образцов: полиметилметакрилата (а, b) – в присутствии **ПБ** (1) и в присутствии **ПБ+соединение 32** (2); поливинилацетата (с, d) – в присутствии **ПБ** (3) и в присутствии **ПБ+соединение 32** (4)

Для любого полимера важной характеристикой является молекулярно-массовое распределение (ММР) при нахождении которого в полученных образцах полимеров использовали метод дробного осаждения. ММР для образцов полиметилметакрилата (рисунок 134b - кривая 2) и поливинилацетата (рис. 134d - кривая 4) демонстрируют более узкое ММР при использовании любых количеств соединения **32** в составе иницирующей смеси (**ПБ + соединение 32**) и для любых соотношений растворителей в составе смеси ФМ: ДО (об. %). Интегральные кривые ММР для образцов полиметилметакрилата (рисунок 134a - кривая 2) и поливинилацетата (рисунок 134c - кривая 4) подтверждают результаты.

Из экспериментальных данных следует, что введение соединения **32** в состав иницирующей смеси позволяет получить полимеры полиметилметакрилата и поливинилацетата с узким ММР и добиться небольших молекулярных весов макромолекул, поскольку процесс КРП является цепным и большинство виниловых мономеров полимеризуется с образованием гигантских макромолекул. Очевидно, на начальном этапе полимеризации соединение **32** способствует образованию комплексного радикала, что приводит к увеличению числа центров роста макромолекул и его строение близко к комплексу, описанному в работе [114]. В дальнейшем на стадии роста цепи комплекс **32** снижает активационный барьер для присоединения последующего мономерного звена. На стадии обрыва цепи присутствие комплекса **32** позволяет снизить активационный барьер рекомбинации макрорадикалов, что в

свою очередь позволяет сохранить узкое ММР. Узкое ММР важно для физико-механических характеристик полимера.

Спектральные исследования в ходе реакций полимеризации. ИКС образцов полиметилметакрилата и поливинилацетата имеют стандартный вид, типичный для уксусных эфиров. Доминирующий пик карбонильной группы находится при 1739 см^{-1} . Значимыми являются частоты $\delta(\text{CH}_3)$ в области 1373 см^{-1} . Полное отсутствие частот $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$ при 1639 см^{-1} для всех образцов полимеров указывает, что конверсия мономеров близка к 100% [446]. Сравнение ИКС ($4000\text{--}450\text{ см}^{-1}$) образцов полимеров с эталонными образцами показывает, что получен полиметилметакрилат и поливинилацетат в присутствии {ПБ + 32}.

Таким образом, соединение 32 является эффективным катализатором в реакции комплексно-радикальной полимеризации метилметакрилата и винилацетата. Рекомендованы условия, при которых конверсия мономера 100%: для метилметакрилата – $C_{\text{kat}} = 1.25 \cdot 10^{-4}\text{ М}$, состав среды формамид: диоксан = 10: 90 об.% (время 1.5 часа, молекулярная масса = 36700) и винилацетата – $C_{\text{kat}} = 1.25 \cdot 10^{-4}\text{ М}$; состав среды формамид: диоксан = 20: 80 об.% (время 0.7 часа, молекулярная масса = 3700).

Таблица 54 – Параметры полимеризации метилметакрилата (MeMA) и винилацетата (BA) с использованием различных иницирующих систем

Реакционная смесь	Время, ч	Конверсия, %	ММ
Параметры полимеризации MeMA с использованием различных иницирующих систем			
[MeMA]=7.5 М; [2,2-дихлорацетофенон] = $39 \cdot 10^{-3}\text{ М}$; [RhCl(PPh ₃) ₃] = $19.5 \cdot 10^{-3}\text{ М}$; [PPh ₃] = $27.3 \cdot 10^{-3}\text{ М}$ (ТГФ, 60°C) [190]	21	75	18500
[MeMA]=7.5 М; [2,2-дихлорацетофенон] = $39 \cdot 10^{-3}\text{ М}$; [RhCl(PPh ₃) ₃] = $3.9 \cdot 10^{-3}\text{ М}$; [PPh ₃] = 0.14 М (ТГФ, 60°C) [191]	24	100	28500
[MeMA] = 5.2 М; [ПБ] = 0.1106 М; [32] = $1.25 \cdot 10^{-4}\text{ М}$; (Ф: ДО об. % = 10: 90, 60°C) [410, 411, 426, 430, 431]	1.5	100	36700
[MeMA] = 9.4 М; [N-ацетил-ε-аминокапроновой кислоты ацетиламид] = $0.8 \cdot 10^{-4}\text{ М}$; [пероксид лаурила] = 0.4 вес. % [114]	0.2	100	60000
Параметры полимеризации BA с использованием различных иницирующих систем			
[BA]= 5,2 М; [ПБ] = 0.1106 моль/л; [32] = $1.25 \cdot 10^{-4}\text{ М}$; (Ф: ДО об. % = 20: 80, 70°C)[430].	0,7	100	3700
[BA] = 10.8 М; [BA] ₀ / [CHCl ₂ CO ₂ CH ₃] ₀ = 117; 50°C; [CHCl ₂ CO ₂ CH ₃] / [Fe(OAc) ₂] / [пентаметилдиэтилтриамина] = 1/1/1 [192]:	0.2	46	4300
[BA]=10.8 М; [BA] ₀ / [CCl ₄] = 117; 50 °C; [CCl ₄] / [Fe(OAc) ₂] / [пентаметилдиэтилтриамина]=1/1/1 [192]:	0.4	63	7800

При рекомендованных условиях новый катализатор по сравнению с известными катализаторами без макроциклической составляющей (таблица 54) позволяет сохранить узкое молекулярно-массовое распределение и низкую молекулярную массу, что важно для физико-механических характеристик полимеров.

7.4. Бактерицидная активность соединений при биодegradации нефти сульфатовосстанавливающими бактериями

Неограниченный рост СВБ при добыче нефти путем технологии заводнения пластов вызывает с одной стороны ухудшение качества нефти (биодegradацию) [195, 196] и может также вести к полной перестройке почвенного профиля вследствие необратимых изменений свойств почвы [199]. Кроме того рост добычи нефти, объемов ее переработки и транспортировки сопровождается увеличением количества нефтешламов [201]. Ранее, в главе 1 отмечено, что, неорганические или органические химические соединения являются эффективными средствами, подавляющими жизнедеятельность СВБ. Например, алкилоксибензолы являются аутоиндукторами анабиоза бактерий [202]. Интерес вызывают также соединения, проявляющие свойства ПАВ. Антибактериальными свойствами обладают также ионы МПГ [441, 442, 346].

Использование комплексов **CR** и **K[4]P** представляет интерес, поскольку многие из лигандов-макроциклов, в частности **K[4]P**, по своему строению являются ПАВ. Сочетание свойства ПАВ и бактерицида может в значительной степени повлиять на процессы развития микроорганизмов и изменить процессы биодegradации нефти. В то же время макроциклические соединения близки по структуре к веществам, которые используют биохимические системы — рецепторные участки ферментов, антитела иммунной системы, ионофоры. Поэтому строение данных соединений может быть решающим преимуществом при использовании их в процессах.

Биодegradация нефти и бактерицидные свойства синтезированных соединений.

1). Поверхностно-активные свойства лигандов. Перед исследованиями процессов биодegradации нефти изучены поверхностно-активные свойства лигандов в условиях, приближенных к реальным условиям нефтяной среды: «20% изооктан – 30% ДМСО – 50% H_2O » и «50% НПСВ – 50% нефть – 10% культуральной среды *Desulfobacter*». Подробно эти процессы представлены в наших работах [447, 437-439]. Изучение поверхностно-активных свойств лигандов выполнено с помощью зависимостей «состав-свойство» $\chi = f(C)$ и $A = f(C)$. На изменения в структуре частиц обычно указывают резкие перегибы или изломы на кривых «состав–свойство». При этом наблюдается близкая аналогия процессов структурирования таких лигандов как **K[4]P33**, **K[4]P31** и **K[4]P35**. Рассмотрим данный вопрос подробно на примере **K[4]P33**.

Изменения на кривой $\chi = f(C)$ в системе «20% изооктан – 30% ДМСО – 50% H_2O » показывает (рисунок 135), что процесс ассоциации/агрегации у **K[4]P33** в этих условиях протекает в 2 этапа. Перегиб, наблюдаемый при $C_{K[4]P33} = 0.0195 \cdot 10^{-3}$ М, свидетельствует об изменении физико-химических свойств раствора, при котором раствор начинает

структурироваться. Характер изменения $\chi = f(C)$ типичен для ионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ): увеличение содержания вещества уже при малых концентрациях приводит к резкому увеличению электропроводности, указывая на увеличение числа протонированных молекул каликс[4]резорцинов до перегиба, соответствующего критической концентрации ассоциации. Затем подвижность ионов снижается и, следовательно, электропроводность будет уменьшаться. Следующая точка резкого перегиба соответствует $C_{K[4]P33} = 0.156 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, при которой происходит формирование частиц сложной формы.

Изменения оптической плотности $A = f(C)$ в системе «20% изооктан – 30% ДМСО – 50% H_2O » также указывает на изменения свойств **K[4]P33** в 2-х точках (рисунок 136). Из анализа следует, что ККА для **K[4]P33** равна $0.093 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (0.1 г/л). На основании зависимостей $\chi = f(C)$ и $A = f(C)$ можно прийти к выводу, что **K[4]P33** в области низких концентраций изменяет свойства, ассоциируясь и/или агрегируясь.

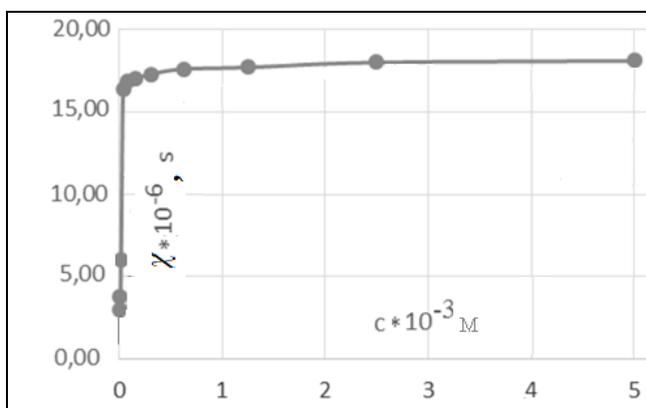


Рисунок 135 – Изменение $\chi = f(C)$ растворов **K[4]P33** в системе «20% изооктан – 30% ДМСО – 50% H_2O »

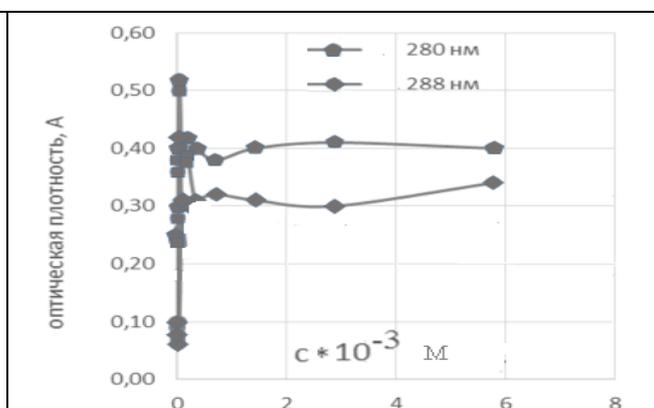


Рисунок 136 – Изменение $A=f(c)$ растворов **K[4]P33** при $\lambda = 280 \text{ nm}$ и $\lambda = 288 \text{ nm}$ в системе «20% изооктан – 30% ДМСО – 50% H_2O »

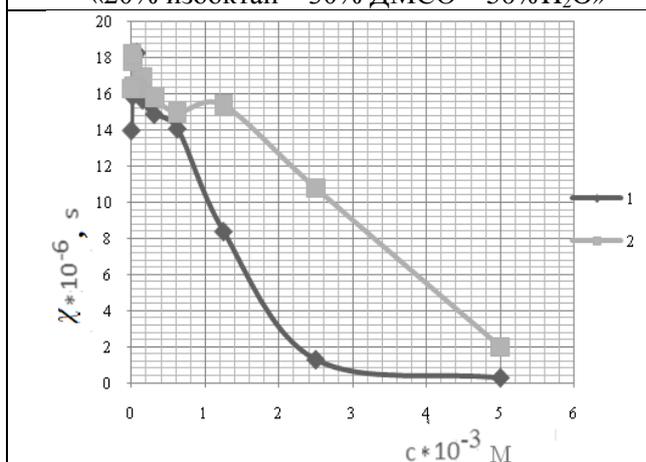


Рисунок 137 – Изменение $\chi=f(C)$ растворов **K[4]P35** (1) и **K[4]P31** (2) в системе «20% изооктан – 30% ДМСО – 50% H_2O »

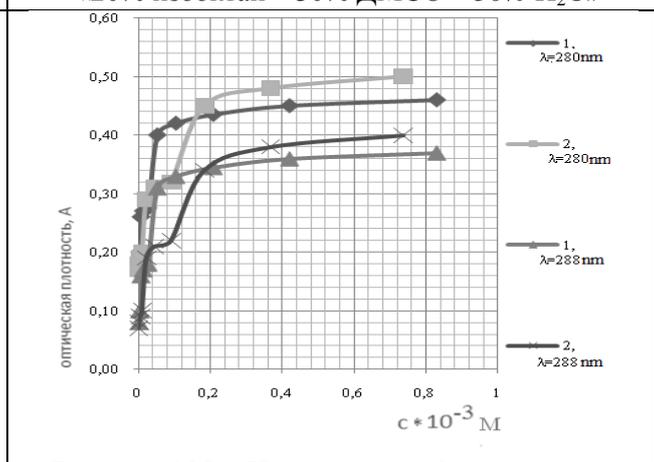
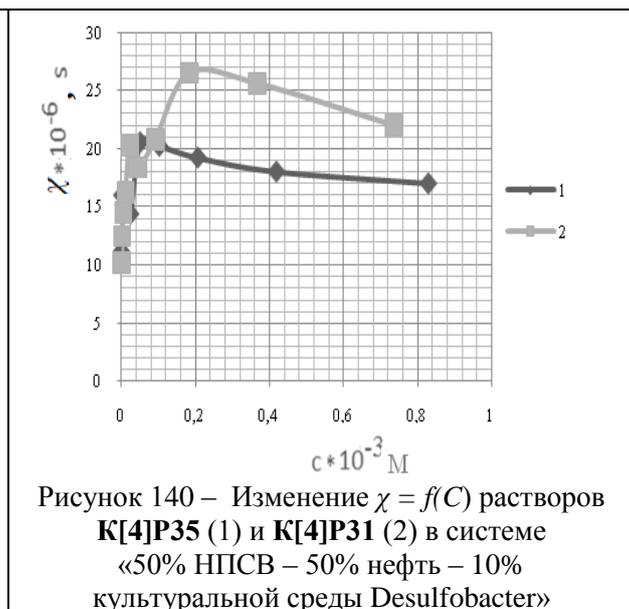
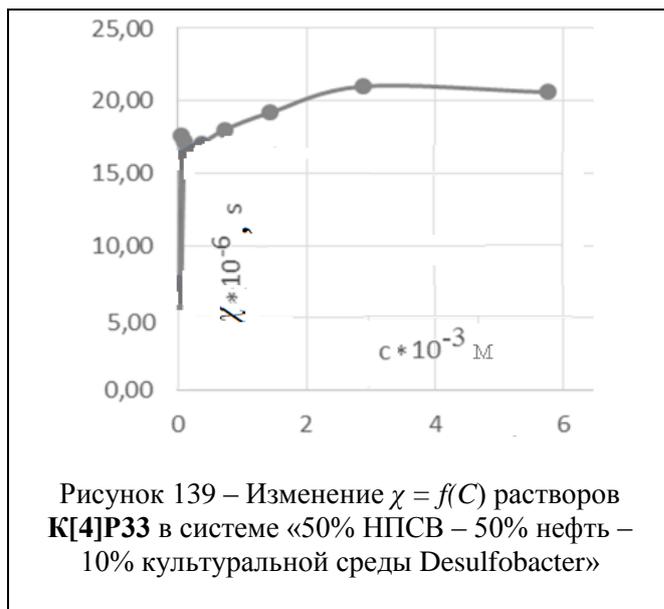


Рисунок 138 – Изменение $A=f(c)$ растворов **K[4]P35** (1) и **K[4]P31** (2) при $\lambda = 280 \text{ nm}$ и $\lambda = 288 \text{ nm}$ в системе «20% изооктан – 30% ДМСО – 50% H_2O »

Для соединений **К[4]Р31** и **К[4]Р35** в системе «20% изооктан – 30% ДМСО – 50% H_2O » (рисунок 137) первый перегиб наблюдается при $C_{\text{К[4]Р31}} = 0.0098 \cdot 10^{-3}$ М и $C_{\text{К[4]Р35}} = 0.039 \cdot 10^{-3}$ М соответственно, второй перегиб – при $C_{\text{К[4]Р31}} = 1.25 \cdot 10^{-3}$ М и $C_{\text{К[4]Р35}} = 0.625 \cdot 10^{-3}$ М. При этом наблюдаются изменения оптической плотности $A=f(C)$ также в 2-х точках (рисунок 138) и структурирование растворов наблюдается при $C_{\text{К[4]Р31}} = 0.184 \cdot 10^{-3}$ М (0.25 г/л) и $C_{\text{К[4]Р35}} = 0.052 \cdot 10^{-3}$ М (0.08 г/л). Таким образом, в системе «20% изооктан – 30% ДМСО – 50% H_2O » ККА для **К[4]Р35** равен 0.08 г/л, для **К[4]Р31** – 0.25 г/л и **К[4]Р33** – 0.1 г/л.



Изменения на кривой $\chi=f(C)$ в системе «50% НПСВ – 50% нефть – 10% культуральной среды *Desulfobacter*» показывают, что процесс ассоциации/агрегации у **К[4]Р33** (рисунок 139) в этих условиях протекает также в 2 этапа. Перегиб, наблюдаемый при $C_{\text{К[4]Р33}} = 0.012 \cdot 10^{-3}$ М, указывает на начало процесса структурирования. При $C_{\text{К[4]Р33}} = 0.093 \cdot 10^{-3}$ М (0.1 г/л) наблюдается образование устойчивых ассоциатов и/или агрегатов в данной системе растворителей.

Перегибы, свидетельствующие об изменениях в физико-химических свойствах растворов в системе «50% НПСВ – 50% нефть – 10% культуральной среды *Desulfobacter*» в присутствии **К[4]Р31** или **К[4]Р35** (рисунок 140) наблюдаются аналогично в двух точках: при $C_{\text{К[4]Р31}} = 0.023 \cdot 10^{-3}$ М (0.03 г/л), $C_{\text{К[4]Р31}} = 0.184 \cdot 10^{-3}$ М (0.25 г/л) и $C_{\text{К[4]Р35}} = 0.033 \cdot 10^{-3}$ М (0.005 г/л), $C_{\text{К[4]Р35}} = 0.052 \cdot 10^{-3}$ М (0.08 г/л).

Таким образом, процессы ассоциации/агрегации **К[4]Р35** в системе «50% НПСВ–50% нефть–10% культуральной среды *Desulfobacter*», происходит в области более низких концентраций с узким интервалом, чем у **К[4]Р31** или **К[4]Р33**. Область, в которой происходит ассоциация/агрегация **К[4]Р31** в системе «50% НПСВ–50% нефть–10% культуральной среды *Desulfobacter*», имеет более широкий интервал концентраций и происходит в области более

высоких концентраций, чем у **K[4]P33** или **K[4]P35**. Данные процессы будут влиять на процессы роста культуры при добавке этих веществ в питательную среду.

2). Биodeградация нефти сульфатовосстанавливающими бактериями и бактерицидные свойства. Для изучения бактерицидных свойств (бактерицидной активности **БА**) соединений проведено химико-биологическое моделирование процессов биodeградации нефти галофильной культурой СВБ рода *Desulfobacter* или *Desulfovibrio* [333, 334, 432, 435, 436]. Оптимум роста культуры: рН 6.5-7.4, 20-33°С. Моделирование проведено на воднонефтяно эмульсии (ВНЭ), отобранной с Ромашкинского месторождения РТ.

Сравнение бактерицидных свойств **K[4]P30, 14, K[4]P33, 26, K[4]P31, 15, K[4]P35, 32.** Доказательством высокой эффективности соединений на основе поверхностно-активных веществ (**ПАВ**) служат сравнительные данные по исследованию процесса биodeградации нефти СВБ рода *Desulfobacter* в присутствии **K[4]P30, 14, K[4]P33, 26, K[4]P31, 15, K[4]P35, 32** (рисунки 141-144; табл. В.2.-В.14 Приложения В).

Данные по кинетике роста и степени биodeградации нефти СВБ *Desulfobacter* в присутствии **K[4]P30** и **14** представлены на рисунках 141-142 и таблицах В.4-В.5, В.11 Приложения В.

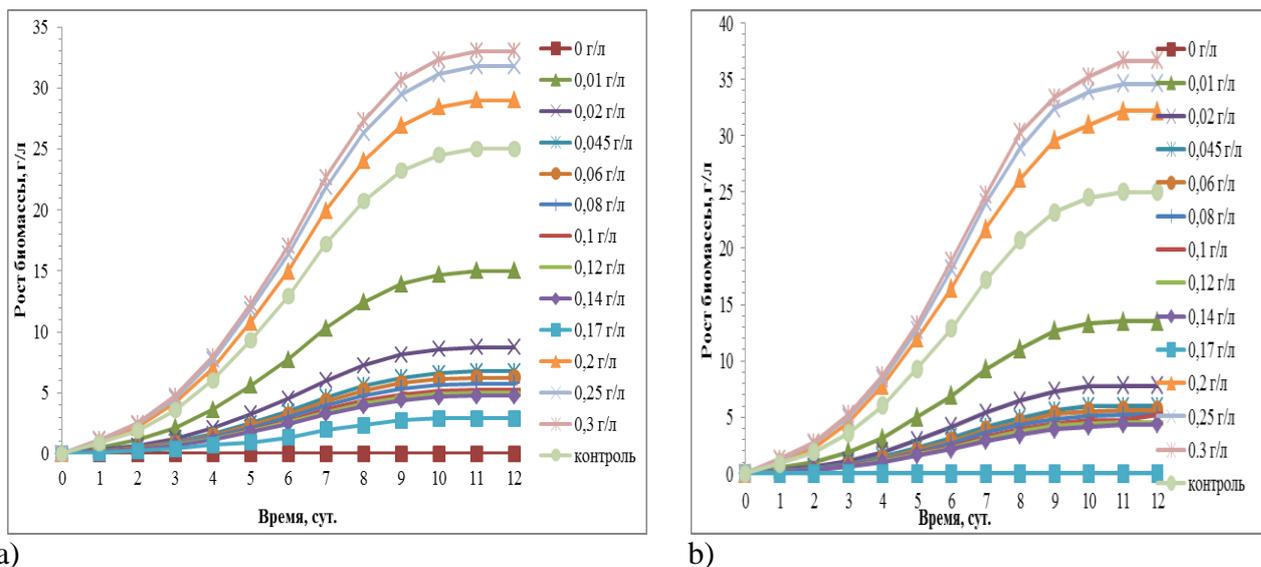


Рисунок 141 – Кривые роста биомассы в присутствии соединений **K[4]P30** (а), **14** (б)

Соединения **K[4]P30** и **14** ингибируют рост СВБ *Desulfobacter* в зоне низких концентраций ($C = 0.01-0.17$ г/л). Бактерицидная активность по сравнению с контролем при $C = 0.17$ г/л является наивысшей и равной соответственно 88% и 100% для **K[4]P30** и **14**.

В области $0.17 < C < 0.30$ наблюдается снижение бактерицидной активности и для соединения **14** в большей степени, чем для соединения **K[4]P30**. При $C = 0.30$ г/л и выше бактерицидная активность для соединений **K[4]P30** и **14** отрицательная: -32% и -47% соответственно.

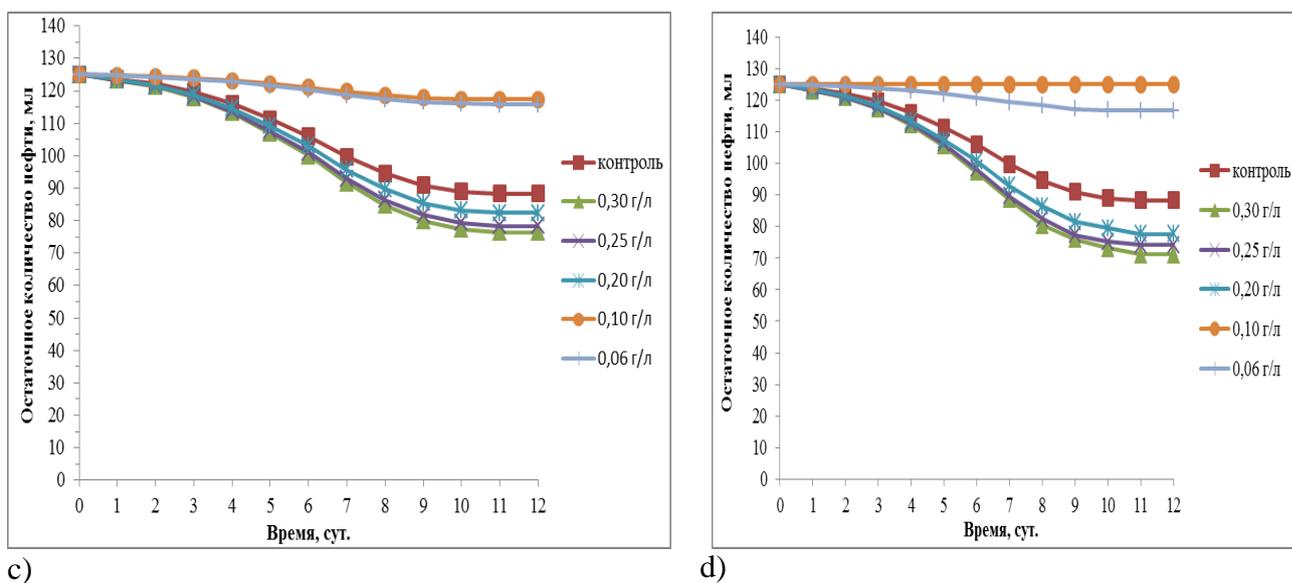


Рисунок 142 – Остаточная концентрация нефти в присутствии соединений **K[4]P30** (c), **14** (d)

Данные по кинетике роста и степени биodeградации нефти СВБ *Desulfobacter* в присутствии **K[4]P33**, **26** представлены на рисунках 143-144 и в таблицах В.2, В.3, В.10 Приложения В.

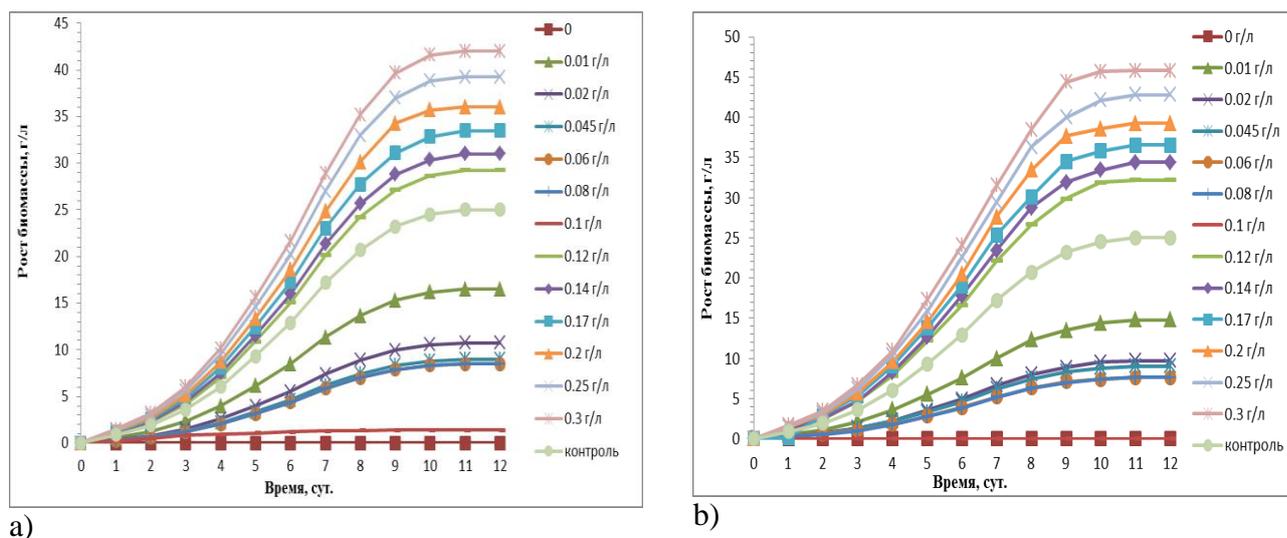


Рисунок 143 – Кривые роста биомассы в присутствии соединений **K[4]P33** (a), **26** (b)

Соединения **K[4]P33** и **26** ингибируют рост СВБ *Desulfobacter* в более низкой зоне концентраций ($C = 0.01-0.09$ г/л), чем соединения **K[4]P30** и **14**. По сравнению с контролем бактерицидная активность при $C = 0.10$ г/л являются наивысшими и равными для соединений **K[4]P33** и **26** соответственно 94% и 100%. В зоне $0.10 < C < 0.17$ бактерицидная активность убывает. При $C = 0.30$ г/л бактерицидная активность для соединений **K[4]P33** и **26** по сравнению с контролем более низкая и становится отрицательной: -68% и -83% соответственно. ККА для **K[4]P30** и **14** равны 0.17 г/л, а для **K[4]P33** и **26** равны 0.10 г/л (таблицы В.2-В.5, В.10, В.11 Приложения В). При этой концентрации изменяется структура растворов и, как следствие, изменяется способность подавлять рост бактерий.

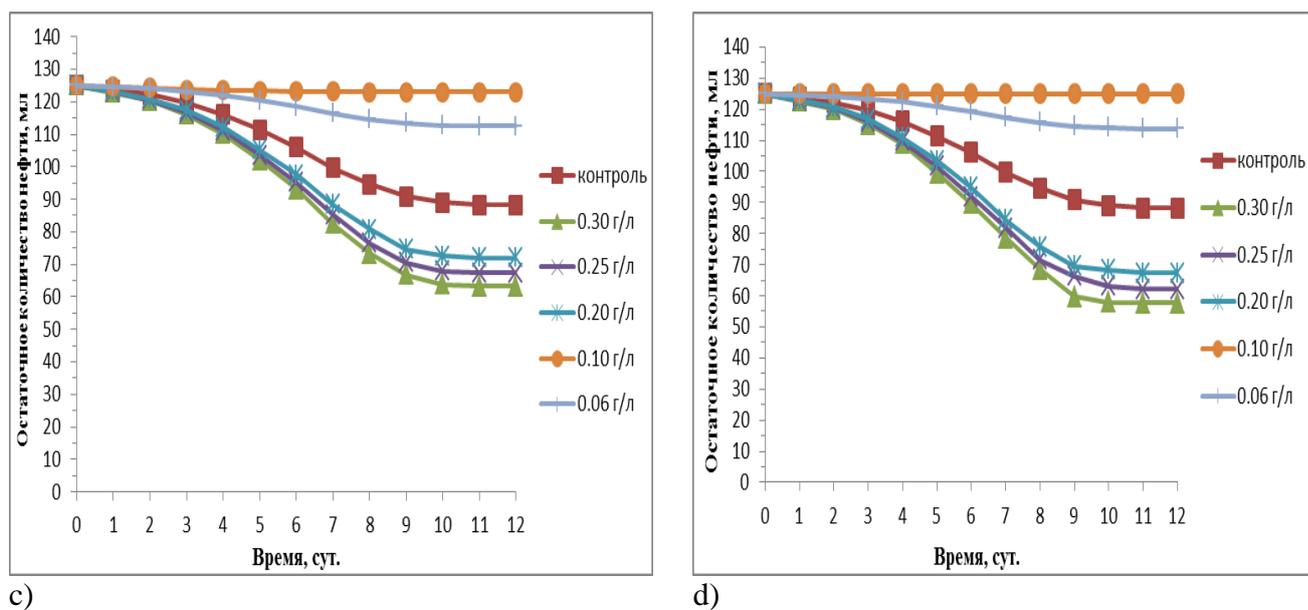


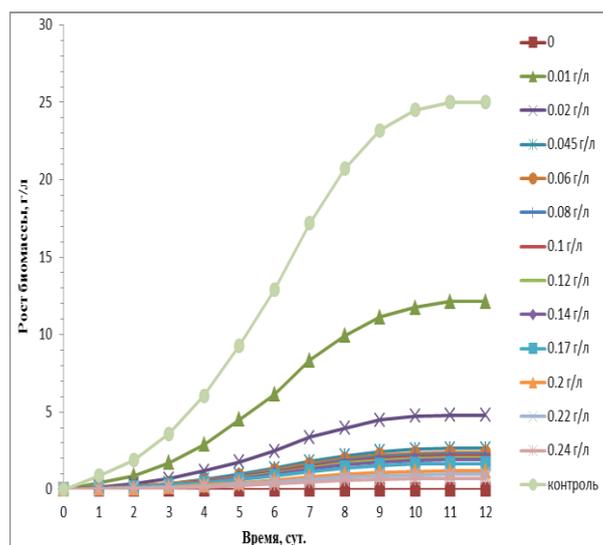
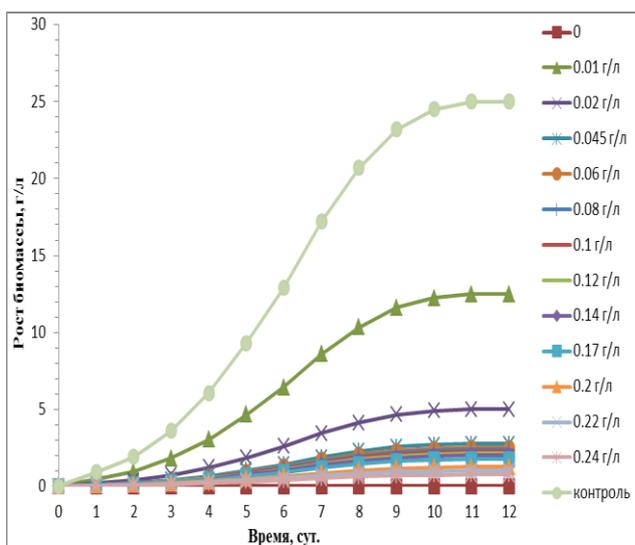
Рисунок 144 – Остаточная концентрация нефти в присутствии соединений **K[4]P33** (c), **26** (d)

Наиболее максимально обеспечивающей взаимодействием вещества с клетками СВБ *Desulfobacter* является мицелярная форма, при которой внешняя сфера образована резорцинольными фрагментами верхнего обода молекул, несущими в **K[4]P30** — гидроксизетокси группы, а в **K[4]P33** — азотсодержащие группы или в **14** — родийсодержащие фрагменты с гидроксизетокси группами и хлорид-ионами, а в **26** — родийсодержащие фрагменты с пероксид- и хлорид-ионами. Эта часть молекулы в соединениях **K[4]P30**, **K[4]P33**, **14**, **26** выступает как ингибирующая и обеспечивает гибель клеток бактерий. Причем, бактерицидная активность для соединений **K[4]P33** и **26** подтверждена также исследованиями на патогенных формах бактерий и грибов [Ошибка! Залкадка не определена.]. Таким образом, **K[4]P33**, **26** и **K[4]P30**, **14** в зоне низких концентраций являются бактерицидами.

Кроме того, бактерицидные свойства соединений **K[4]P30** и **14** наблюдаются в более широком интервале концентраций, чем у соединений **K[4]P33** и **26**. Бактерицидные свойства соединений **14** и **26** в зоне ККА более сильные по сравнению с лигандами **K[4]P30** и **K[4]P33**, что связано с высокой антибактериальной активностью ионов родия [441].

По сравнению с соединениями **K[4]P33**, **26** и **K[4]P30** и **14** соединения **K[4]P31** и **15** значительно ингибируют рост культуры (рисунки 145-146, таблицы В.6-В.7, В.12 Приложения В) при низких (0.02-0.1 г/л) и высоких (0.12-0.24 г/л) концентрациях (до 97%), т.е. в широком интервале концентраций.

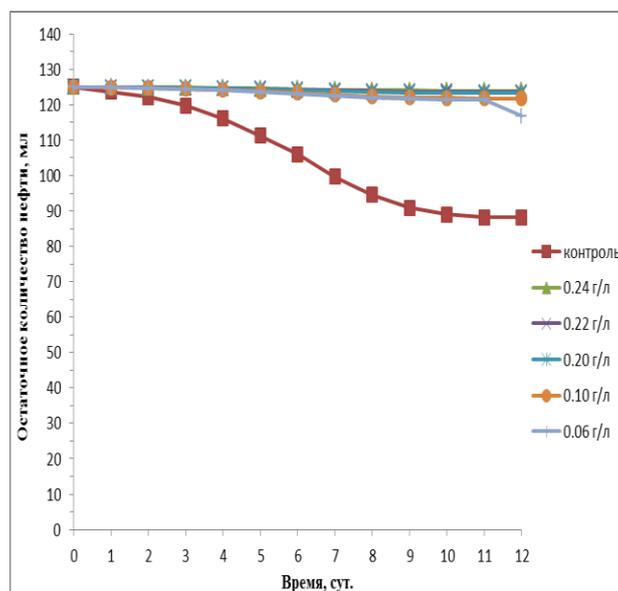
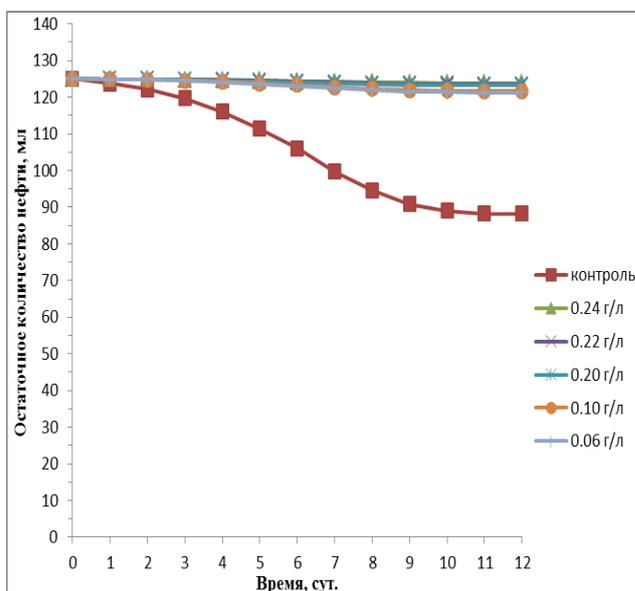
Степень ингибирования при добавлении одинаковых концентраций **K[4]P31** и **15** одинаковая. При $C < 0.02$ г/л и $C > 0.25$ г/л происходит резкое снижение бактерицидной активности. Таким образом, **K[4]P31** и **15** обладают бактерицидными свойствами в достаточно широкой области концентраций.



а)

б)

Рисунок 145 – Кривые роста биомассы в присутствии соединений К[4]Р31 (а), 15 (б)



с)

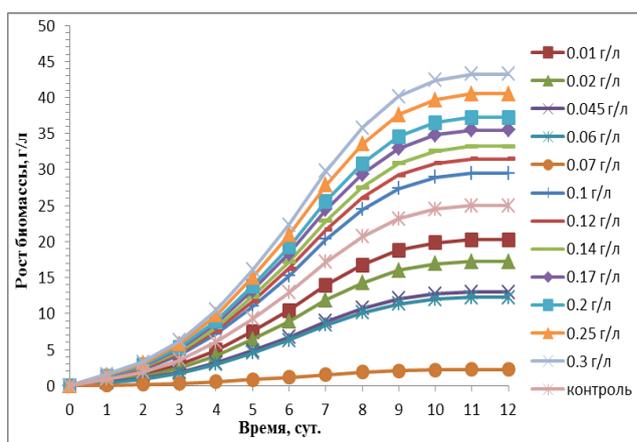
д)

Рисунок 146 – Остаточная концентрация нефти в присутствии соединений К[4]Р31 (с), 15 (д)

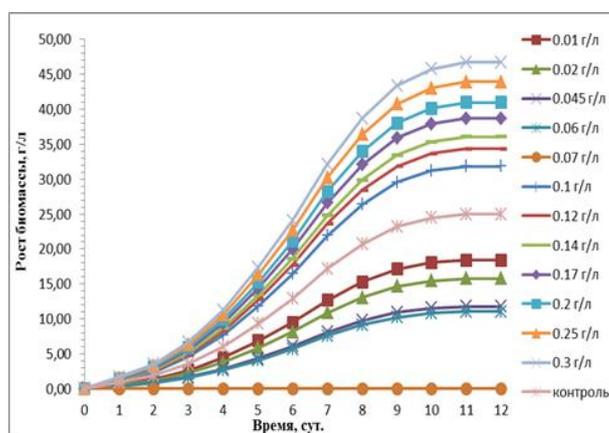
Очевидно, локализация положительного заряда на атоме фосфора в соединении К[4]Р31 превращает его в катион-активное ПАВ, связывающее отрицательный заряд микроорганизмов и оказывая ингибирующее влияние на рост клеток. Для бактерицидных свойств соединения 15 большое значение имеет образование структуры $\{(Rez^{\bullet})^-(Rh^{III})\}$ — парамагнитной частицы в составе комплекса, оказывающей очевидно ингибирующее воздействие на рост клеток. Таким образом, соединения К[4]Р31 и 15 в отличие от К[4]Р30, К[4]Р33, 14, 26 обладает бактерицидными свойствами в широкой области концентраций.

Следует отметить особенности изменения в бактерицидную активность в присутствии дифенилфосфинсодержащего соединения К[4]Р35 и его комплекса 32 (рисунок 147, таблицы В.8-В.9, В.13-В.14 Приложения В). Соединения К[4]Р35 и 32 проявляют значительную

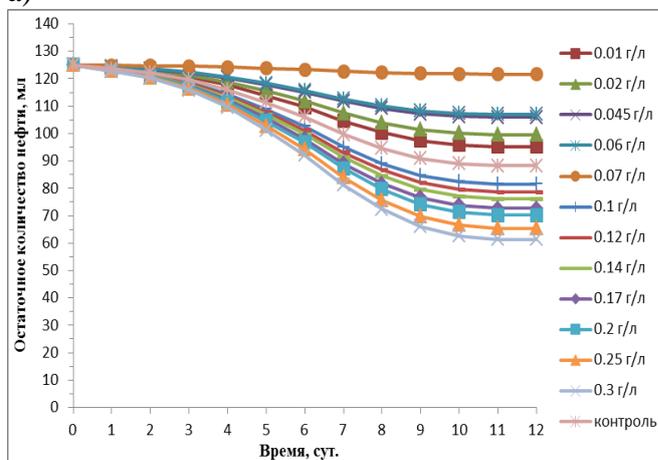
бактерицидная активность в зоне низких концентраций в узком интервале 0.045-0.14г/л. Наивысшие бактерицидные свойства наблюдаются при 0.07г/л, составляя соответственно 91% и 100 % для соединений **K[4]P35** и **32**. С увеличением $C > 0.07$ г/л бактерицидная активность соединений плавно снижаются. При $C = 0.3$ г/л бактерицидная активность составляют +27% (-73%) и +13% (-87%) для соединений **K[4]P35** и **32** соответственно, достигая значений приблизительно равных тем, что наблюдаются в зоне низких концентраций 0.01-0.02 г/л. Таким образом, соединения **K[4]P35** и **32** проявляют бактерицидную активность в узком интервале концентраций. По сравнению с **K[4]P35** у комплекса **32** в исследуемой области концентраций бактерицидные свойства выражены сильнее на 7-10%.



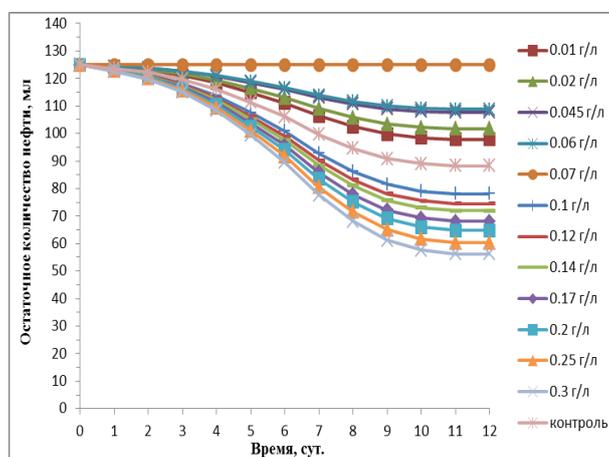
а)



б)



в)



г)

Рисунок 147 – Кривые роста биомассы в присутствии соединений **K[4]P35** (а), **32** (б) и остаточная концентрация нефти в присутствии соединений **K[4]P35** (в), **35** (д)

В **K[4]P35** и **32** каликсрезорциновая матрица находится в конформации «кресло» и *gcc*-конфигурации. Максимально обеспечивающей взаимодействие вещества с клетками бактерий является мицелярная форма, при которой внешняя сфера образована резорцинольными фрагментами верхнего обода молекул. Очевидно, конформационное и конфигурационное состояние **K[4]P35** и **32** не способствует образованию мицелярных форм, способствующих

проявлению соединением бактерицидных свойств в широкой зоне концентраций. Соединение **32**, в состав которого входят пероксокомплексы Rh^{III} проявляет более сильные бактерицидные свойства, чем его лиганд в свободном состоянии. Ингибирующие свойства соединения **K[4]P35** уменьшены также за счет сопряжения НЭП атома фосфора с π - связями фенильных групп, что в свою очередь уменьшает бактерицидную активность группировок $-P(Ph_2)$.

На рисунке 148 представлены в обобщенной форме результаты влияния концентраций соединений **14**, **15**, **26**, **32**, содержащих в лигандах разнообразные функциональные группы, на их бактерицидную активность при биодеградации нефти СВБ.

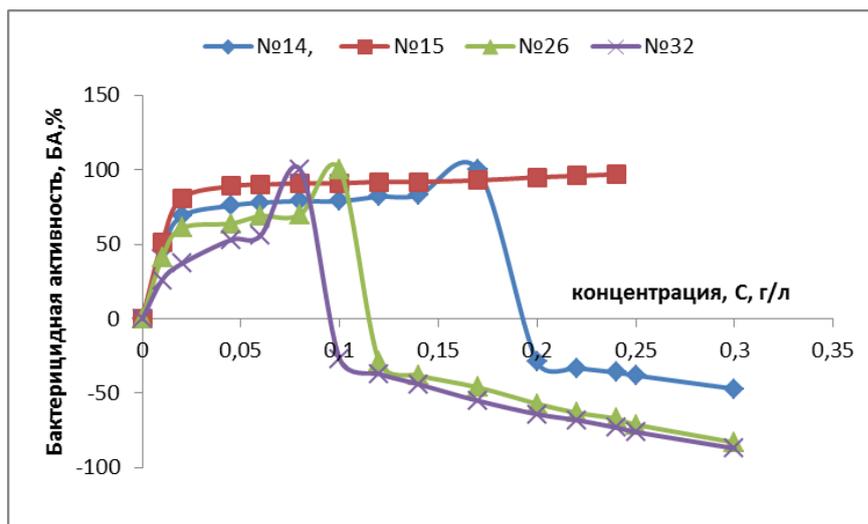


Рисунок 148 – Зависимость бактерицидной активности (%) от концентрации соединений при биодеградации нефти СВБ

Важным элементом, влияющим на процессы роста культуры, является способность к ассоциации и агрегированию исследуемых веществ, поскольку лиганды – функционализированные **K[4]P**, обладают подобной способностью, что позволяет использовать концентрационные зависимости для управления процессами ингибирования и интенсификации роста СВБ в присутствии комплексов родия с функционализированными **K[4]P**.

При этом отмечено, что комплекс **34** (**37**), в котором лигандом является дифенилсодержащий каликс[4]резорцин **K[4]P35** и входят родийсодержащие фрагменты $[Rh_2(AcO)_4]$, проявляет бактерицидные свойства в процессах биодеградации нефти, сопоставимые с соединением **32**. Поскольку соединение **34** (**37**) не содержит пероксид-радикал, то очевидно это связано с наличием фрагментов $P(Ph_2)$ и ионов родия, а также наличием каликсрезорциновой структуры, способной к внутри- и межмолекулярному перераспределению электронной плотности. Соединение **34** (**37**) является эффективным бактерицидом в зоне низких концентраций 0.045–0.07 г/л [412]. Наивысшая бактерицидная активность наблюдается при 0.07 г/л, составляя 100 %. С увеличением концентрации ($C > 0.07$ г/л) бактерицидная активность

плавно снижается и при $C = 0.3$ г/л минимальна, составляя $\sim 13\%$ и достигая значений приблизительно равных тем, что наблюдаются в зоне низких концентраций 0.01-0.02 г/л.

Сравнение бактерицидных свойств 18CR6, 8, DB18CR6, 12. Результаты по биодеградации нефти (в мл) при добавке соединений **DB18CR6, 12, 18CR6, 8** (при $C = 0.01$ г/л и 0.3 г/л) показаны на рисунках 149 и 150 и также приведены в таблицах В.16-В.19 Приложения В и в [440, 448, 449]. В контроле на 10-12 сутки вся нефть деградирует (700 мл). По сравнению с контролем в присутствии **DB18CR6, 12, 18CR6, 8** в количестве 0.01 г/л на 10-12 сутки остаточное количество нефти составляет $\sim 110-160$ мл.

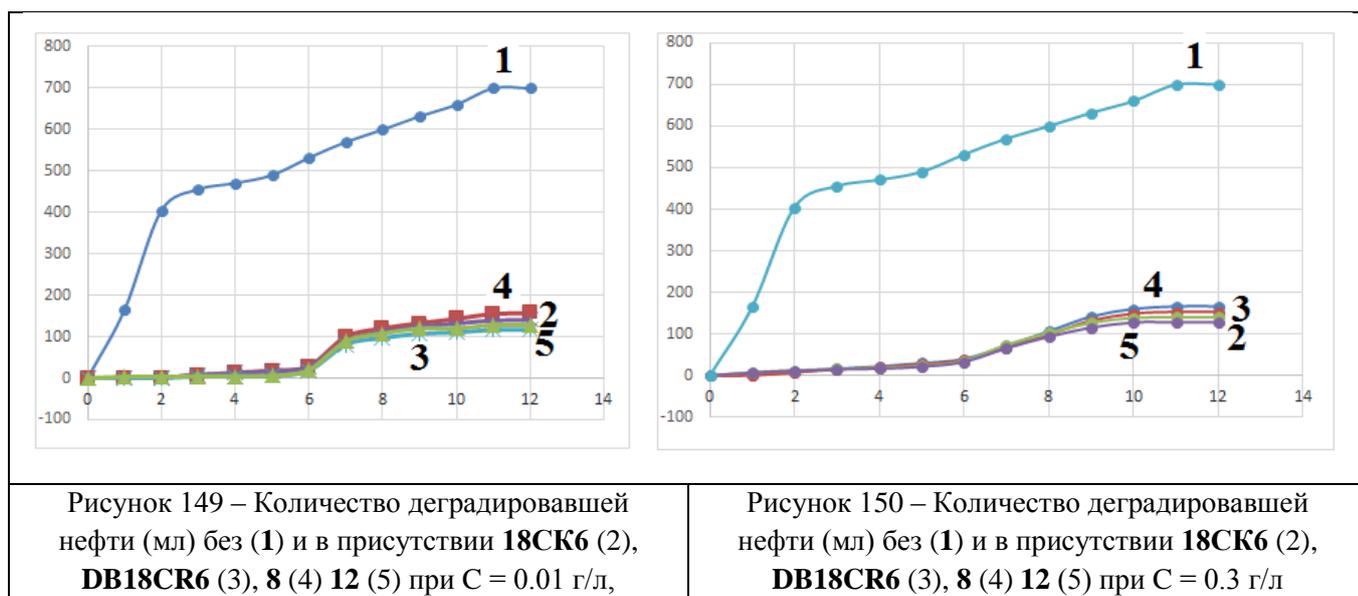


Рисунок 149 – Количество деградировавшей нефти (мл) без (1) и в присутствии **18СК6** (2), **DB18CR6** (3), **8** (4) **12** (5) при $C = 0.01$ г/л,

Рисунок 150 – Количество деградировавшей нефти (мл) без (1) и в присутствии **18СК6** (2), **DB18CR6** (3), **8** (4) **12** (5) при $C = 0.3$ г/л

Отметим, что на нефтепромыслах РТ в качестве бактерицида используется формалин, проявляющий активность 80-85% при $C = 0.1$ г/л. По сравнению с формалином соединения **18СК6, 8** и **DB18CR, 12** проявляют значительную бактерицидную активность (соответственно 77.5%, 80% и 82%, 83%) в зоне более низких концентраций на порядок – при $C = 0.01$ г/л. Для **18СК6, 8** и **DB18CR, 12** при $C = 0.3$ г/л бактерицидная активность составляет соответственно 76%, 78% и 80%, 82%. Таким образом, более значительная бактерицидная активность соединений **18CR6, 8** и **DB18CR6, 12** проявляется в зоне низких концентраций. Однако эти изменения по сравнению с бактерицидной активностью для **18CR6, 8** и **DB18CR6, 12** при $C = 0.3$ г/л практически незаметны и составляют $\sim 1-2\%$ (таблицы В.16-В.19 Приложения В.). Различия между **DB18CR6** и **18CR6, 12** и **8** в БА составляют $\sim 5-6\%$. Очевидно, при прочих равных условиях, в комплексах, основную роль играют ионы Pt^{IV} , усиливающие бактерицидные свойства, а в лигандах – арильные заместители, что, однако, выражено незначительно. Результаты исследований БА **DB18CR6** и **18CR6, 12** и **8** характеризует их как эффективные бактерициды при подавлении процессов биодеградации нефти в присутствии СВБ *Desulfobacter* в зоне низких и высоких концентраций.

7.5. Анализ результатов исследований

1). Изучение кинетики реакции ГДМК в присутствии соединений **26** и **32** показало, что в смесях ФМ–ДО они проявляют каталитическую активность превышающую на 1-2 порядка каталитическую активность систем, включающих немакроциклический лиганд. Исследование кинетики реакции в зависимости от концентрации, температуры и состава среды выявили оптимальные условия, безопасные и эффективные для процессов с выделением газовых продуктов: $t = 60^\circ\text{C}$; $C_{32, 26} = 2.5 \cdot 10^{-4}$ М; ФМ: ДО = 20:80 (об. %). Доказана стабильность комплексов во время каталитического процесса. Соединения **26** и **32** могут использоваться в водородной энергетике, в топливных элементах, для удаления муравьиной кислоты как побочного продукта. Углекислый газ может использоваться в производстве поликарбонатов при синтезе промежуточных продуктов.

2). Исследование механизма реакции ГДМК с использованием экспериментальных методов позволило установить, что в отличие от соединений с немакроциклическими лигандами, в присутствии соединений **26** и **32** в начале происходит замещение пероксид-радикала на молекулу растворителя и затем замещение молекулы растворителя на формиат-ион. Доказано, что реакция имеет первый порядок по одному координационному центру катализатора.

3). Изучение кинетики реакций КРП метилметакрилата и винилацетата в присутствии соединения **32** показало, что в смесях ФМ–ДО оно проявляет каталитическую активность уже на начальном этапе с добавлением любых его количеств к ПБ и скорость процесса увеличивается на порядок. Константа реакции $k_{эф} \cdot 10^6 = 2.70$ $1/\text{л} \cdot \text{с}^{-1}$ при 60°C максимальна для получения полиметилметакрилата при ФМ: ДО = 10:90 (об. %), $C_{32} = 1.25 \cdot 10^{-4}$ М. Константа реакции $k_{эф} \cdot 10^6 = 32.75$ $1/\text{л} \cdot \text{с}^{-1}$ при 70°C максимальна для получения полиметилметакрилата при ФМ: ДО = 20:80 (об. %), $C_{32} = 1.25 \cdot 10^{-4}$ М. Наблюдается неравномерное влияние C_{32} на константу скорости, что связано с разной растворимостью мономеров в смесях ФМ–ДО разного объемного состава и их специфической сольватацией в этих смесях, влекущее различную стерическую доступность активных центров соединения **32** в зависимости от состава растворителя.

Исследования молекулярно-массовых характеристик образцов полимеров указывают на узкое ММР при использовании соединения **32** по сравнению с использованием в качестве инициатора лишь ПБ, что важно для физико-механических характеристик полимера и позволяет получить полимеры с низким молекулярным весом: а) полиметилметакрилат – ММ = 36700 (время 1.5 часа, конверсия 100%); б) поливинилацетат – ММ = 3700 (время 0.7 часа, конверсия 100%).

4). Исследования кинетики роста и потребления нефти СВБ *Desulfobacter* в воднонефтяной эмульсии в присутствии **K[4]P30, 14, K[4]P33, 26, K[4]P31, 15, K[4]P35, 32, 18CR6, 8, DB18CR6, 12** показали, что они являются эффективными бактерицидами:

а). Наивысшая бактерицидная активность для **K[4]P30, 14** и **K[4]P33, 26** наблюдается соответственно при 0.17 г/л и 0.1г/л, составляя 88%, 100% и 94%, 100%. При этом ингибирование роста СВБ *Desulfobacter* происходит в зоне низких концентраций – 0.01-0.17г/л и 0.01-0.09 г/л соответственно.

б). **K[4]P31** и **15** ингибируют рост СВБ *Desulfobacter* в широкой области концентраций 0.02-0.24 г/л. Одинаково высокая бактерицидная активность наблюдается для всех концентраций данного интервала (до 97%) у **K[4]P31** и **15**.

в). Бактерицидная активность для **K[4]P35** и **32** наблюдается в узком интервале 0.045-0.07г/л; наивысшая – при 0.07 г/л, составляя соответственно для **K[4]P35** и **32** 91% и 100%.

г). Высокая бактерицидная активность для **18CR6, 8** и **DB18CR6, 12** наблюдается в зоне низких (0.01 г/л) и в зоне высоких (0.3 г/л) концентраций, составляя соответственно 78-76%, 78-80% и 80-82%, 82-83%.

5). Бактерицидная активность родиевых комплексов **K[4]P** зависит от концентрации веществ и типа входящих в них функциональных групп. Наблюдается связь структурных характеристик соединений со способностью уменьшать или усиливать биodeградацию нефти. На процессы роста культуры в присутствии **K[4]P** и родиевых комплексов **K[4]P** влияет способность к агрегированию, позволяя управлять процессами ингибирования и интенсификации роста СВБ *Desulfobacter* для получения качественной нефти либо для безопасности окружающей среды. Вхождение в состав комплексов родия пероксид-ионов, в совокупности со структурным фактором усиливает антимикробные свойства. Каликс[4]резорциновый дифенилсодержащий комплексе диродия(II) **34 (37)** проявляет бактерицидные свойства в процессах биodeградации нефти, сопоставимые с соединением **32**, что объясняется наличием радикалов PPh_2 , ионов родия и каликсрезорциновой структуры, способной к внутри- и межмолекулярному перераспределению электронной плотности. Для платиновых комплексов **CR** и молекул **CR** зависимость от вышеперечисленных факторов проявляется незначительно. Усиление бактерицидной активности для комплексов объясняется аддитивным эффектом. При этом для достижения высокого эффекта не требуется большого количества соединений и наблюдаемое сокращение времени биodeградации удешевляет процессы. Кроме того, для исследованных соединений отмечены антиоксидантные свойства при наличии бактерицидной активности, что подробно изложено в [434].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе разработаны теоретические и практические основы методов синтеза в неводных средах 43 новых устойчивых комплексных соединений родия и платины с полифункциональными лигандами – производными каликс[4]резорцинов, функционализированных заместителями с гетероатомами (O, N, P), **18CR6**, **DB18CR6** и его S_{AR} -производными с гетероатомами (N, P), диоксинитробензофураксан-ионом. Определены закономерности образования комплексных соединений в твердофазном состоянии в зависимости от природы исходных соединений родия(III), родия(II), платины(IV), используемых растворителей и лигандов с разными функциональными группами. Продемонстрировано многообразие функциональных возможностей новых соединений и показан их потенциал в качестве эффективных каталитических и бактерицидных систем.

1). Выявлено образование многокомпонентных трудноразделимых смесей в реакциях соединений $RhCl_3 \cdot nH_2O$ и $RhCl_3$ с **18CR6** и **DB18CR6** в присутствии ацетона, ацетонитрила, *n*-бутанола, этанола при температурах кипения растворителей, связанное с разрывом простых эфирных связей. Для выделения в твердую фазу стехиометрического соединения родия(III) использовался окта-2-гидроксиэтилированный каликс[4]резорцин и выделен тетраядерный симметричный диамагнитный металлокавитанд, образуемый внешнесферными по отношению к каликсрезорциновой матрице хелатными дихлородигидроксодиоксоэтильными комплексами Rh^{III} , в которых гидроксоксиэтильные фрагменты верхнего обода молекулы закреплены шестикоординационными моноядерными хлорокомплексами Rh^{III} за счет связей с атомами кислорода; структура закреплена также с помощью системы водородных связей. Показано, что на выделение в твердую фазу устойчивого продукта и его выход влияют природа растворителя и его состав. При этом продукты реакции с $RhCl_3$, $PtCl_4$, $H_2[PtCl_6] \cdot nH_2O$ представляют многокомпонентные трудноразделимые смеси.

2). Обнаружено, что при взаимодействиях $PtCl_4$ и $H_2[PtCl_6] \cdot nH_2O$ с **18CR6** и **DB18CR6** тенденция к разрыву простых эфирных связей наблюдается, но с образованием продуктов со стехиометрическим составом в зависимости от свойств используемых растворителей и лигандов. Установлено образование катионных комплексов краун-эфиров с ониевыми ионами или молекулами воды в присутствии безводных ацетонитрила и дихлорэтана при взаимодействиях **18CR6** и **DB18CR6** с $H_2[PtCl_6] \cdot nH_2O$, а также в хлороформе с **18CR6**. Взаимодействие $PtCl_4$ с **18CR6** в безводных нитрометане или ацетонитриле сопровождается параллельным образованием катионных комплексов **18CR6** с ониевыми ионами и катионных комплексов платины с подандами, которые образуются как продукты расщепления **18CR6**. Для второго типа комплексов наблюдается бидентатная координация подандов $C_6H_{12}O_4$ и $C_{10}H_{20}O_6$ к катиону Pt^{IV} с образованием катионного *металлоцикла* за счет связей $O \rightarrow Pt$ с концевыми

атомами кислорода. $PtCl_4$ с **18CR6** и **DB18CR6** образует продукты с разным составом. Анионная часть выделенных продуктов представлена моно-и/или полиядерными хлорокомплексами платины.

3). Установлено, что $RhCl_3 \cdot nH_2O$ с N-, P- и PO-функционализированными каликс[4]резорцинами образуют координационные полиэдры разной n-ядерности разного состава и строения с одним и тем же лигандом в ацетоне и этаноле независимо от природы и типа входящих функциональных групп, что является результатом конкуренции между ионами металлов и молекулами растворителя за связывание донорных центров и способности каликс[4]резорциновой структуры к внутри- и межмолекулярному перераспределению электронной плотности. Продемонстрировано, что:

– координационный полиэдр в комплексе родия(III) с каликс[4]резорцином, функционализированным по нижнему ободу молекулы группами $[Ar-P(O)(OEt)_2]$ и выделенным из ацетона, формируется в виде тетраядерной симметричной парамагнитной структуры капсульного типа за счет взаимодействий двух молекул лиганда с четырьмя тетрахлоорокомплексами Rh^{III} со связями $O_{rez} \rightarrow Rh$. При этом доказано, что в лиганде происходят внутрисферные превращения $[Ar-P(O)(OEt)_2]$ групп в арилэтоксигидроксифосфорильные группы $[Ar-P(O)(OH)(OEt)]$ и формирование резорцид-радикала с локализацией неспаренного электрона на орбиталях резорциновых фрагментов, стабилизирующих электронную конфигурацию родия(III). В этаноле с тем же лигандом координационный полиэдр формируется в виде симметричного биядерного диамагнитного комплекса, образующего разветвленную структуру за счет связей $(P-O) \rightarrow Rh$ с фрагментами ди-(μ-хлоро)-тетрахлорородий(III) его общей полимерной цепи внутри полостей каликсрезорциновых матриц. Шестикоординационная конфигурация родия(III) наблюдается в обоих продуктах;

– координационные полиэдры в комплексах родия(III) с каликс[4]резорцинами, функционализированными группами $[CH_2(N)Me_2]$ или $[Ar(P)Ph_2]$ и выделенными из ацетона формируются в виде тетраядерной симметричной парамагнитной разветвленной структуры, образованной за счет связей $N \rightarrow Rh$ или $P \rightarrow Rh$ с фрагментами дихлоропероксородия(III). При этом доказано образование фрагментов $Rh^{III}(O_2^-)$ в составе координационных полиэдров и для Rh^{III} в комплексе наблюдается пятикоординационная конфигурация;

– координационный полиэдр в комплексе родия(III) с каликс[4]резорцином, функционализированным группами $[CH_2(N)Me_2]$ и выделенном из этанола, представлен тетраядерным симметричным диамагнитным металлокавитандом, образуемым внешнесферными по отношению к каликсрезорциновой матрице хелатами (μ-хлоро)-тетраakis-акватетрахлорородий(III) за счет взаимодействий $N \rightarrow Rh$;

– координационный полиэдр в комплексе родия(III) с каликс[4]резорцином, функционализированным группами $[\text{Ar}(\text{P})\text{Ph}_2]$ в этаноле сформирован биядерным симметричным диамагнитным шестикоординационным *cis*-комплексом родия(III), образуемым за счет связей $\text{P} \rightarrow \text{Rh}$ и фрагментов ди-(μ -хлоро)-тетрахлородиродий(III) вне полостей каликсрезорциновых матриц с помощью арилдифенилфосфиновых или арилдиэтиламинофенилфосфиновых групп.

4). Выявлено, что состав и строение координационных полиэдров при взаимодействиях $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ с N-, P- и PO-функционализированными каликс[4]резорцинами зависит от растворителя, но не зависит от типа входящих в лиганд функциональных групп. В формируемых продуктах наблюдается сохранение тетраацетатного кластера диродия(II) с формированием шестикоординационной конфигурации для каждого из ионов диродия(II). Стабилизация электронного состояния в кластере $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$ и его сохранение наблюдается либо за счет регулирования пространственной структуры макроциклом либо за счет формирования резорцид-радикала с локализацией неспаренного электрона на свободных орбиталях кластера $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$ из за способности каликс[4]резорциновой структуры к внутри- и межмолекулярному перераспределению электронной плотности. Показано, что

– координационный полиэдр в комплексе диродия(II) с каликс[4]резорцином, функционализированным по нижнему ободу молекулы группами $[\text{Ar}-\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2]$ и выделенным из ацетона, представлен разветвленной структурой, образуемой за счет связей $(\text{P}-\text{O}) \rightarrow \text{Rh}$ с двумя фрагментами тетраацетата диродия(II) вне полостей каликсрезорциновых матриц, связывающих два лиганда. В этаноле с тем же лигандом координационный полиэдр формируется в виде разветвленной структуры, образуемой за счет связей $(\text{P}-\text{O}) \rightarrow \text{Rh}$ с одним фрагментом тетраацетата диродия(II) внутри полостей каликсрезорциновых матриц.

– координационные полиэдры в комплексах диродия(II) с каликс[4]резорцинами, функционализированными по верхнему ободу молекулы группами $[\text{CH}_2(\text{N})\text{Me}_2]$ или $[\text{CH}_2(\text{N})\text{Et}_2]$ и выделенными из ацетона, являются внешнесферными тетраядерными симметричными диамагнитными комплексами, сформированными за счет связей $\text{N} \rightarrow \text{Rh}$ между аминогруппами каликс[4]резорцина и двумя фрагментами тетраацетата диродия(II); при этом четыре молекулы ацетона также ассоциированы с четырьмя гидроксигруппами каликс[4]резорцина. В продуктах, выделенных из этанола, координационные полиэдры отличаются наличием молекул этанола, связанных с четырьмя фрагментами тетраацетата диродия(II), но также сформированы за счет связей $\text{N} \rightarrow \text{Rh}$ между аминогруппами каликс[4]резорцина и четырьмя фрагментами $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]$;

– комплекс диродия(II) с каликс[4]резорцином, функционализированным по нижнему ободу молекулы группами $[\text{Ar}(\text{N})\text{Me}_2]$ представлен октаядерным симметричным

металлокавитандом, в котором каждый из четырех фрагментов тетрацетата диродия(II) связан с атомами кислорода двух соседних резорцинольных групп. Продукт выделен только из этанола;

– координационные полиэдры в комплексах диродия(II) с каликс[4]резорцинами, функционализированными группами $[\text{Ar}(\text{P})\text{Ph}_2]$ и выделенными из ацетона или этанола представлены тетраядерными симметричными диамагнитными комплексами с внутрисферно расположенной по отношению к фрагментам $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]$ каликсрезорциновой структурой и образованными за счет связей $\text{P} \rightarrow \text{Rh}$. При этом для PtCl_4 также из ацетона и этанола формируются биядерные симметричные диамагнитные комплексы с внутрисферно расположенной по отношению к фрагментам $[\text{PtCl}_4]$ каликсрезорциновой структурой, образованные связями $\text{P} \rightarrow \text{Pt}$;

5). Продемонстрирован синтетический потенциал супрамолекулярных квазифосфониевых солей как лигандов, склонных к внутрисферным превращениям. Доказано, что под влиянием ацетона и независимо от иона металла ($\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, PtCl_4 , $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$) в супрамолекулярных квазифосфониевых солях, функционализированных арилтрифенилфосфониобромидами или арилдиэтиламинодифенил-фосфониобромидами по нижнему ободу молекулы, происходит гетеролитический разрыв одной из связей $\text{P}-\text{Ph}$ с отщеплением фенилбромида и преобразование этих групп соответственно в арилдифенилфосфиновые или арилдиэтиламинофенил-фосфиновые группы, с которыми уже образуются продукты реакции, представляющие симметричные диамагнитные комплексы аналогичные по составу или строению продуктам, выделенным с дифенилфосфинсодержащим производным каликс[4]резорцина. При этом арилдиэтиламинофенилфосфиновые группы реагируют с ионами металлов с участием P^{III} -донорного центра.

б). Показано, что на образование и выделение твердофазных продуктов при взаимодействиях $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ с C_{AR} -производными **DB18CR6**, содержащими в экзоциклических фениленовых фрагментах по одной диэтоксифосфорильной или амино-, либо нитрогруппе влияют химические и электронные характеристики донорных центров, свойства растворителей и соотношение исходных веществ. Присутствие в лигандах трех типов кислородсодержащих донорных центров приводит к дифференцированному комплексообразованию.

Обнаружено, что наличие связей $\text{P}-\text{C}$ затрудняет окислительную деструкцию **DB18CR6**, содержащего в каждом из экзоциклических фениленовых фрагментах по одной диэтоксифосфорильной группе в реакциях с Rh^{III} , что позволяет выделить продукт в твердом виде в отличие от C_{AR} -производных **DB18CR6**, содержащих группы $[\text{NO}_2]^-$ или NH_2 . Для кластера $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$ твердые продукты выделены со всеми тремя C_{AR} -производными **DB18CR6**. Комплексы представлены блочными структурами, образованными за счет связей $\text{P}=\text{O} \rightarrow \text{Rh}$ либо

$\text{H}_2\text{N} \rightarrow \text{Rh}$ или $(\text{NO}_2) \rightarrow \text{Rh}$ и связывающими краун-эфирные матрицы, которые образуют водородные связи с H_3O^+ или H_2O . Установлено, что $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ способствует *макроциклизации* диоксидитробензофураксан-иона в ацетоне с образованием полиядерно-полилигандного комплекса. При этом PtCl_4 образует низкомолекулярный хелат.

7). Установлено, что каликс[4]резорциновые метилендиметиламино- и арилдифенилфосфинсодержащие пероксодихлорокомплексы Rh^{III} являются эффективными катализаторами, в которых TOF (частота оборота каталитического центра, час^{-1}) превышает на 1-2 порядка TOF известных катализаторов без макроциклической составляющей в реакции гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты. Рекомендованы оптимальные условия реакции ($t = 60^\circ \text{C}$; $C_{\text{kat}} = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{M}$; состав среды формамид: диоксан = 20: 80 об.%), при которых TOF достигает максимальных значений (соответственно 3186 час^{-1} и 1593 час^{-1} ; время = 20 мин). Установлена стабильность комплексов во время каталитического цикла. Впервые полученные данные о кинетике процесса доказали, что реакция имеет первый порядок по одному координационному центру катализатора.

8). Показано, что каликс[4]резорциновый арилдифенилфосфинсодержащий пероксодихлорокомплекс Rh^{III} является также эффективным катализатором в реакции комплексно-радикальной полимеризации метилметакрилата и винилацетата. Рекомендованы условия, при которых конверсия мономера 100%: для метилметакрилата – $C_{\text{kat}} = 1.25 \cdot 10^{-4} \text{M}$, состав среды формамид: диоксан = 10: 90 об.% (время 1.5 часа, молекулярная масса = 36700) и винилацетата – $C_{\text{kat}} = 1.25 \cdot 10^{-4} \text{M}$; состав среды формамид: диоксан = 20: 80 об.% (время 0.7 часа, молекулярная масса = 3700). При рекомендованных условиях новый катализатор по сравнению с известными катализаторами без макроциклической составляющей позволяет сохранить узкое молекулярно-массовое распределение и низкую молекулярную массу, что важно для физико-механических характеристик полимеров.

9). Продемонстрирована возможность использования ряда каликс[4]резорциновых комплексов родия и краунсодержащих хлорокомплексов платины в качестве эффективных бактерицидов сульфатовосстанавливающих бактерий (СВБ) *Desulfobacter* при биодеградациии нефти. Для каликс[4]резорциновых комплексов Rh^{III} с фрагментами $[-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$, $[\text{CH}_2(\text{N})\text{Me}_2]$, $[\text{Ar}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})(\text{OEt})]$ и для каликс[4]резорциновых комплексов Rh^{III} и $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$ с группами $[\text{Ar}-\text{PPh}_2]$ найдены условия, при которых они являются ингибиторами роста СВБ *Desulfobacter* — соответственно 0.01-0.17 г/л, 0.01-0.09 г/л, 0.02-0.24 г/л; 0.07-0.045 г/л, но вне этих интервалов ведут себя как стимуляторы роста СВБ *Desulfobacter*. Краунсодержащие хлорокомплексы Pt^{IV} ингибируют рост СВБ *Desulfobacter* при 0.01-0.3 г/л. Достижение высоких эффектов не требует значительных концентраций комплексов по сравнению с формалином (0.3 г/л) при сокращении времени биодеградациии до 12-14 суток, что удешевляет процессы.

Бактерицидный эффект обусловлен наличием определенных функциональных групп, макроциклической составляющей в лигандах и аддитивным эффектом антибактериальной способности.

Выявленные закономерности комплексообразования и многообразие функциональных возможностей синтезированных соединений позволяют наметить определенные перспективы дальнейшего изучения темы с применением фактического материала и выводов данной работы, расширив исследования на другие критически важные объекты МПГ как для установления особенностей комплексообразования и оптимизации методов синтеза, так и дальнейшего тестирования функциональных свойств вновь синтезированных соединений, а также рекомендовать результаты исследований комплексообразования для разработки методик извлечения стратегически важных металлов – родия и платины.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ВМВС – внутримолекулярные водородные связи;
 ГДМК – реакция гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты
 ДП – диэлектрическая проницаемость (ϵ);
 ДМФА – диметилформамид;
 ДМСО – диметилсульфоксид;
 ДО – диоксан;
 ДСР – метод динамического светоорасеяния, динамическое светорасеяние;
 ИК – инфракрасная спектроскопия;
 ИКС – инфракрасная спектроскопия инфракрасные спектры;
 ККА – критическая концентрация агрегации / ассоциации;
 К[4]Р – каликс[4]резорцин
 К[4]Р* – обозначения лигандов К[4]Р* с номерами приведены в эксперим. части (глава 2);
 КССВ – константа спин-спинового взаимодействия;
 КРП – комплексно-радикальная полимеризация
 МПГ – металлы платиновой группы
 М – металл;
 M^{+n} или M^N – ион металла;
 ММВС – межмолекулярные водородные связи;
 ММ – молекулярная масса;
 ММР – молекулярно-массовое распределение
 НЭП – неподеленная электронная пара;
 об.% – объемные %
 ПАВ – поверхностно-активные вещество
 ПБ – перекись бензоила;
 п.п. – полоса поглощения;
 ПЗ – перенос заряда;
 ПЗМЛ – перенос заряда металл-лиганд;
 ПЗЛМ – перенос заряда лиганд-металл;
 РСА – рентгеноструктурный анализ;
 РФС – рентгенофлуоресцентная спектроскопия
 СТС – константа сверхтонкой структуры
 СВБ – сульфатвосстанавливающие бактерии;
 СКР – спектроскопия комбинационного рассеяния; спектры комбинационного рассеяния;
 тетрамер. – тетрамерная структура;
 т.пл. – температура плавления;
 т.разл. – температура разложения;
 ТГФ – тетрагидрофуран
 ФМ – формамид;
 ЭС – электронная спектроскопия поглощения;
 ЭСП – электронные спектры поглощения;
 ЭПР – спектроскопия электронного парамагнитного резонанса;
 ЯМР – ядерный магнитный резонанс (на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{31}P);
 Ar – арил (C_6H_n);
 AcO^- – ацетат-ион;

A- оптическая плотность;
 B12CR4 – бензо-12-краун-4
 CR –краун-эфир,
 CR* – обозначения лигандов CR* с номерами приведены в эксперим. части (глава 2);
 C – концентрация реагента;
 CHCl₃ – хлороформ;
 C₂H₄Cl₂ – 1,2-дихлорэтан
 18CR6 – 18-краун-6;
 15CR5– 15-краун-5;
 DBCR – дибензокраун-эфир;
 DB18CR6 – дибензо-18-краун-6;
 DCH18CR6 – дициклогексил-18-краун-6;
 DSC – кривая дифференциально-сканирующей калориметрии;
 DTG – дифференциальная кривая потери массы;
 DTA – дифференциальная кривая термического анализа;
 [DODNBF]²⁻ - 5,7-диокси-4,6-динитро-бензофуроксан-ион;
 Et –этил (C₂H₅)
 EtOH – этанол
 H₂[DODNBF] – 5,7-диокси-4,6-динитро-бензофуроксан или 4,6-динитро-1-оксобенз[6,5-C]-2,1,3-оксадиазолдиола-5,7;
 MALDI TOF – масс-спектрометрия матрично-активированная лазерная десорбция/ ионизация
 Me – метил (CH₃);
 MeOH – метанол;
 MeCN – ацетонитрил;
 MeNO₂ – нитрометан;
 [Na₂DODNBF·(H₂O)₆] или Na₂DODNBF – динатриевая соль 5,7-диокси-4,6-динитро-бензофуроксана;
 Ph –фенил (C₆H₅);
 TG/DSC – термогравиметрия/ дифференциальная сканирующая калометрия;
 TG – интегральная кривая потери массы;
 TG/DTG/DTA – дериватография, дериватографические кривые
 TOF (turn over frequency) – частота оборота каталитического центра; указывает на количество элементарных актов катализа, совершенных одним активным центром за единицу времени;
 δ – деформационные колебания;
 μ – дипольный момент, D;
 ν – валентные колебания;
 ν_s – валентные симметричные колебания;
 ν_{as} – валентные ассиметричные колебания;
 ν_{пульс} – валентные пульсационные колебания
 τ – деформационные крутильные колебания;
 ρ – деформационные маятниковые колебания;
 χ – удельная электропроводность, S·см⁻¹;
 ω - деформационные вращательные колебания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu, J-L. Functional modification, selfassembly and application of calix[4]resorcinarenes / J-L. Liu, M. Sun, Y-H. Shi, X-M. Zhou, P-Z. Zhang, A-Q. Jia, Q-F. Zhang // *J. Inc. Phenom. Macrocycl. Chem.* – 2022. – V. 102. – P. 201-233.
2. Громов, В. Ф. Краун-эфиры – селективные сорбенты радиоактивных и тяжелых металлов / В. Ф. Громов, М. И. Иким, Г. Н. Герасимов, Л. И. Трахтенберг // *Химическая физика* – 2021. – Т. 40. – № 1. – С. 55-68.
3. Chugunova, E.A. Novel Structural Hybrids on the Base of Benzofuroxans and Furoxans. MiniReview / E. A. Chugunova, A. R. Burirov // *Curr. Top. Med. Chem.* – 2017. – V.17 – № 9. – P. 986-1005
4. Kobayashi, K. Self-assembled capsules based on tetrafunctionalized calix[4]resorcinarene cavitands / K. Kobayashi, M. Yamanaka / *Chem. Soc. Rev.* – 2015. – V. 44. – P. 449-466.
5. Экстракция благородных металлов макроциклическими соединениями / Е. В. Волчкова [и др.]. – М. : Изд-во Моск гос унив-та тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова (МИТХТ), 2013. – 114 с.
6. Князева, И. Р. Фосфорсодержащие макроциклические соединения: синтез и свойства / И. Р. Князева, А. Р. Бурилов, М. А. Пудовик, В. Д. Хабихер // *Успехи химии.* – 2013. – Т.82. – № 2. – С. 150-186.
7. Джайн, В. К. Химия каликс[4]резорцинаренов / В. К. Джайн, П. Х. Канайя // *Успехи химии.* – 2011. – Т.80 – № 1. – С. 77-106.
8. Gutsche, C. D. Calixarenes / C. D. Gutsche. – London : Royal Society of Chemistry, 2008. – 276 p.
9. Konovalov, A. I. Supramolecular systems based on calixarenes / A. I. Konovalov, I. S. Antipin // *Mendelev Comm.* – 2008. – V.18. – P. 229-237.
10. Финоккьяро, Р. Макроциклы, содержащие фосфорные фрагменты: структура, комплексообразующие свойства и молекулярное распознавание / Р. Финоккьяро, С. Файлла, Г. Консиглио // *Изв. АН, Сер. Хим.* – 2005. – № 6. – С. 1313-1330.
11. Gokel, G. W. Crown Ethers: Sensors for Ions and Molecular Scaffolds for Materials and Biological Models / G. W. Gokel, W. M. Leevy, M. E. Weber // *Chem. Rev.* – 2004. – V.104. – N.5.–P. 2723-2750.
12. Якшин, В. В. Структурно-химические особенности процессов экстракции краун-эфирами / В. В. Якшин // *Коорд. химия.* – 2002. – Т. 28. – № 10. – С. 742-750.
13. Цивадзе, А. Ю. Координационные соединения металлов с краун-лигандами / А. Ю. Цивадзе, А. А. Варнек, В. Е. Хуторский. – М. : Наука, 1991. – 376 с.
14. Химия комплексов «гость–хозяин». Синтез, структуры и применения / под ред. Ф. Фёгтле и Э. Вебера. – Москва: Мир, 1988. – 511 с.

15. Синтез макроциклических соединений / К. Б. Яцимирский [и др.]. – Киев : Наук. Думка, 1987. – С. 147-197.
16. Хираока, М. Краун-соединения. Свойства и применения / М. Хираока. – Москва : Мир, 1986. – 363 с.
17. Стив, Дж. В. Супрамолекулярная химия: в 2-х т. Т. 1./ Дж. В. Стив, Дж. Л. Этвуд. – Москва : «Академкнига», 2007. – 480 с.
18. Мустафина, А. Р. Межмолекулярные взаимодействия тетраанионов макроциклического тетрарезорцинола в растворах H_2O –DMF / А. Р. Мустафина, Р. Р. Галимов, Л. В. Ермолаева, Н.Н. Сарварова, А.Р. Бурилов, В.С. Резник // Изв. АН, Сер. Хим. – 1996. – № 5. – С. 1171-1174.
19. Mäkinen, M. Alkali metal mediated resorcarene capsules: an ESI-FTICRMS study on gas-phase structure and cation binding of tetraethyl resorcarene and its per-methylated derivative / M. Mäkinen, P. Vainiotalo, K. Rissanen // J. Am. Soc. Mass Spectrom. – 2002. – V.13. – N.7. – P. 851-861.
20. Янилкин, В. В. Одноэлектронное окисление и нуклеофильность каликс[4]резорцинаренов / В. В. Янилкин, И. С. Рыжкина, Н. В. Настапова, Т.Н. Паширова, Я.А. Бабкина, А.Р. Бурилов, В.И. Морозов, А.И. Коновалов // Изв. АН. Сер. хим.–2003. – № 5. – С.1082-1088.
21. Рыжкина, И.С. Протолитические свойства и реакционная способность аминометилированных каликс[4]резорцинаренов в реакциях с эфирами кислот фосфора / И.С. Рыжкина, Л. А. Кудрявцева, А. Р. Мустафина, Ю.Э. Морозова, Э.Х. Казакова, К.М. Еникеев, А.И. Коновалов // Изв. АН. Сер. Хим. – 1999. – № 3. – С.456-461.
22. Коваленко, В.И. Водородная связь, конформационное состояние и самосборка с алкилкаликс[4]резорцинаренами / В.И. Коваленко, А.В. Чернова, Г.М. Дорошкина, Е.И. Борисоглебская, Р. Р. Шагидуллин, А.Р. Бурилов, Э.Х. Казакова, А. И. Коновалов // Структура и динамика молекулярных систем. – Йошкар-Ола-Казань-Москва: Изд. Мар. ГТУ, 1998. – С. 126-133.
23. Сальников Ю. И. Влияние Тритона X-100 на протолитические свойства аминометилированного каликс[4]резорцинарена и на его взаимодействие с медью(II) / Ю. И. Сальников, Г. А. Боос, И. С. Рыжкина, С. С. Лукашенко, А. Н. Тифорова // Коллоидный журнал. – 2005. – Т.67. – № 4. – С. 527-533.
24. Сальников, Ю. И. Каликс[4]резорцинарены с алкилфосфоновыми фрагментами. Протолитические свойства и взаимодействие с лантаном(III) / Ю. И. Сальников, Г. А. Боос, И. С. Рыжкина, А. Р. Бурилов, Т. Н. Паширова, А. С. Газизов // Журн. общ. химии. – 2006. – Т.76 – №2. – С. 219-223.
25. Борисоглебская, Е. И. Термический анализ некоторых производных каликс[4]фенолов и каликс[4]резорцинов / Е. И. Борисоглебская, Л. И. Потапова, В. В. Горбачук, А. В. Герасимов,

- А. Р. Бурилов, Э. М. Касымова, А. Р. Каюпов, В. В. Ковалев, Л. И. Маклаков, В. И. Коваленко // Вест. Казан. технол. ун-та. – 2008. – № 2. – С. 143-151.
26. Рыжкина, И. С. Агрегация и каталитическая активность амфифильных каликс[4]резорцинаренов и фенолов при гидролизе фосфонатов в водно-диметилформамидных средах / И. С. Рыжкина, Я. А. Бабкина, С. С. Лукашенко, К. М. Еникеев, Л. А. Кудрявцева, А. И. Коновалов // Изв. АН. Сер. хим. – 2002. – № 12. – С. 2026-2030.
27. Gaynanova, G. A. Aggregation in a Binary System Based on Calix[4]resorcinol with Phosphonium Groups and Hydrophilic / G. A. Gaynanova, G. I. Vagapova, I. R. Knyazeva, V.I. Matveeva, A.R. Burirov, L.Ya. Zakharova // *Macroheterocycles*. – 2016. – V. 9. – N.1. – P. 23-28.
28. Schnatwinkel, B. Monomeric, dimeric and hexameric resorcin[4]arene assemblies with alcohols in apolar solvents / B. Schnatwinkel, I. Stoll, A. Mix, M.V. Rekharsky, V.V. Borovkov, I. Yoshihisa, M. Jochen // *Chem. Commun.* – 2008. – V.33. – P. 3873-3875.
29. Poole, D. A. Modulating the structure-derived acidity of catalytic hexameric resorcinarene capsules / D.A. Poole, III. S. Mathew, J.N.H. Reek // *J. Am. Chem. Soc.* – 2021. – V. 143. – № 40. – P. 16419-16427.
30. Evan-Salem, T. Resorcinarenes are hexameric capsules in solution / T. Evan-Salem, I. Baruch, L. Avram, Y. Cohen, L. C. Palmer, Jr. J. Rebek // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2006. – V. 103. – N. 33. – P. 12296-12300.
31. Azov, V. A. Redox-Responsive Macrocyclic Hosts Based on Calix[4]arene and Calix[4]resorcinarene Scaffolds / V. A. Azov, F. J. De Beer // *Israel Journal of Chemistry*. – 2023. – V. 64. – N. 6-7. <http://dx.doi.org/10.1002/ijch.202300075>
32. Zhang, Q. To catalyze or not to catalyze: elucidation of the subtle differences between the hexameric capsules of pyrogallolarene and resorcinarene / Q. Zhang, L. Catti, V. R. I. Kaila, K. Tiefenbacher // *Chemical Science*. – 2017. – V. 8 – № 2. – P. 1653-1657.
33. Fujii, S. Structural analysis of an octameric resorcinarene self-assembly in toluene and its morphological transition by temperature / S. Fujii, K. Sakurai // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2021. – V. 12 – № 28. – P. 6464-6468.
34. Fujii, S. Structural polymorphism of resorcinarene assemblies / S. Fujii, R. Miyake, L. de Campo, J. H. Lee, R. Takahashi, K. Sakurai // *Langmuir*. – 2020. – V. 36 – № 22. – P. 6222-6227.
35. Коновалов, А. И. Дизайн и ионофорные свойства ряда макроциклических лигандов на основе каликсаренов / А. И. Коновалов, И. С. Антипин, А. Р. Мустафина, С. Е. Соловьева, С. Н. Подъячев // *Коорд. химия*. – 2004. – Т. 30. – № 4. – С. 243-262.
36. Mäkinen, M. Ammonium Ion Mediated Resorcarenene Capsules: ESI-FTICRMS Study on Gas-Phase Structure and Ammonium Ion Affinity of Tetraethyl Resorcarenene and Its Per-Methylated Derivative / M. Mäkinen, P. Vainiotalo // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* – 2003. – V. 14. – P. 143-151.

37. Iwanek, W. The complexes of tetramethylresorcin[4]arene with amines. Effect of the amine concentration on the complex composition / W. Iwanek, M. Urbaniak // *Tetrahedron*. – 2001. – V. 57. – P. 10377-10382.
38. Yamanaka, M. Kinetics and Thermodynamics of Hexameric Capsule Formation / M. Yamanaka, A. Shivanyuk, J. Jr. Rebek // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – P. 2939-2943.
39. Cao, Z. Thickness-shear-mode acoustic wave sensor for acetone vapour coated with C-ethylcalix[4]resorcinarene and C–H... π interactions as a molecular recognition mechanism / Z. Cao, K. Murayama, K. Aoki // *Anal. Chim. Acta.* – 2001. – V.448. – P. 47-59.
40. Sliwa, W. Cavitands and related container molecules /W. Sliwa, G. Matusiak, M. Deska // *Heterocycles*. – 2002. – V. 57. – P. 2179-2206.
41. Rudkevich, D.M. Nanoscale Molecular Containers / D. M. Rudkevich // *Bull. Chem. Soc. Jpn.*– 2002. – V. 75. – P. 393-413.
42. Naumann, C. Carcerands /C. Naumann, J.C. Sherman // *Calixarenes*. – Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2001. – P. 199-218.
43. Зиганшина, А. Ю. Коллоиды на основе каликсрезорцинов для адсорбции, превращения и доставки биологически активных веществ / А. Ю. Зиганшина, Э. Э. Мансурова, И. С. Антипин // *Коллоидный журнал*. – 2022 – Т.84. – № 5. – С.523-537.
44. Reinoso Garcí'a, M. M. Heavy metal complexation by *N*-acyl(thio)urea-functionalized cavitands: synthesis, extraction and potentiometric studies / M. M. Reinoso Garcí'a, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, E. Malinowska, M. Pietrzak, D. Wojciechowska // *Tetrahedron*. – 2004. – V.P. – 11299-11306.
45. Мустафина, А. Р. Внешнесферная ассоциация каликсаренов и других макроциклических лигандов с комплексами металлов как основа конструирования молекулярных устройств / А. Р. Мустафина, В. В. Скрипачева, А. И. Коновалов // *Успехи химии*. – 2007. – Т. 76. – № 10. – С. 979-993.
46. Botta, B. Synthesis and Interaction with copper(II) cations of cyano- and aminoresorcin[4]arenes / B. Botta, G. Delle Monache, G. Zappia, D. Misiti, M. C. Baratto, R. Pogni, E. Gacs-Baitz, M. Botta, F. Corelli, F. Manetti, A. Tafi // *J. Org. Chem.* – 2002. – Т. 67. – P. 1178-1183.
47. McQuillan, F. S. Bi-, Tri-, and Tetranuclear Metallomacrocycles Constructed by Metal-Directed Reactions Involving Resorcinol or Hydroquinone or by Addition of Octahedral Metal Centers to Tetrahexylcalix[4]resorcinarene: X-ray Crystal Structure of *syn,syn*-[Mo{HB(3,5-Me₂C₃HN₂)₃}(NO)(1,4-O₂C₆H₄)₃] / F. S. McQuillan, T. E. Berridge, H. Chen, T. A. Hamor, Ch. J. Jones // *Inorg. Chem.* – 1998. – V. 37. – P. 4959-4970.
48. Puddephatt, R. J. Coordination chemistry of molecular bowls: Ligands and their complexes derived from resorcinarenes / R. J. Puddephatt // *Canad. J. Chem.* – 2006. – V. 84. – P. 1505-1514.

49. Xu, W. Transition Metal Rimmed-Calixresorcinarene Complexes / W. Xu, J. P. Rourke, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt // *Inorg. Chem.* – 1995. – V. 34. – N. 1. – P. 323-329.
50. Xu, W. Anion Inclusion by a Calix4]arene Complex: a Contrast Between Tetranuclear Gold(I) and Copper(I) Complexes / W. Xu, J.P. Rourke, J.J. Vittal, R.J. Puddephatt // *Chem. Commun.* – 1993. – N. 2. – P. 145-147.
51. Sliwa, W. Calixarene complexes with metal ions / W. Sliwa, M. Deska // *J. Inc. Phenom. Macrocycl. Chem.* – 2008. – V. 60. – P. 87-127.
52. Eisler, D. J. Tetraphosphinite resorcinarene complexes: silver(I) capsule complexes /D. J. Eisler, R. J. Puddephatt // *Inorg. Chem.* – 2005. – Ser. 4. –V. 44. – N. 13. – P. 4666-4678.
53. Eisler, D. J. Structure and dynamics of tetrakis(thiophosphinato)resorcinarene complexes of silver(I), gold(I), and palladium(II) / D. J. Eisler, R. J. Puddephatt // *Inorg. Chem.* – 2006. – Ser. 4. – V. 45. – N. 18. – P. 7295-7305.
54. Масленникова, В. И. Стереонаправленный синтез и структура новых перфосфорилированных резорцинаренов / В. И. Масленникова, О. С. Серова, Т. В. Гузеева, Л. К. Васянина, К. А. Лысенко, В. В. Коптева, Э. Е. Нифантьев // *Журн. общ. химии.* – 2008. – Т.78 – № 3. – С. 408-416.
55. Nifantsev, E. E. Complexes of P(III)-phosphocavitands with group VI and VII transition metal carbonyls. /E.E. Nifantsev, V.I. Maslennikova, S.E. Goryukhina, M.Yu. Antipin, K.A. Lysenko, L.K. Vasyanina // *J. Organomet. Chem.* – 2001. – V. 631. – P. 1-8.
56. Maslennikova, V. I. Complexes of phosphocavitands with group VI metals / V. I. Maslennikova, S. E. Goryukhina, L. K. Vasyanina, E. E. Nifantsev // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon.* – 2000. – V. 164. – P. 61-66.
57. Нифантьев, Э. Е. Синтез и структурные особенности тетраядерных родиевых комплексов амидофосфито- и фосфитокавитандов. /Э. Ю. Нифантьев, В. И. Масленникова, С. Е. Горюхина, Л. К. Васянина, К. А. Лысенко, М. Ю. Антипин // *Изв. АН, сер. хим.* – 1998. – С. 1852-1858.
58. Pedersen, C. J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts / C. J. Pedersen // *J. Am. Chem. Soc.* – 1967. – V. 89. – N. 26. – P. 7017-7036.
59. Глушко, В. Н. Синтез макрогетероциклических соединений и их аналогов из класса краун-эфиров и их применение для селективной экстракции радиоактивных отходов /В. Н. Глушко, Л. И. Блохина, М. Ю. Жила // *Химическая безопасность.* – 2019. – Т. 3 – № 1. – С. 49-55.
60. Громов, С. П. Фенилаза и бензоазакраун-соединения с атомом азота, сопряженным с бензольным кольцом / С. П. Громов, С. Н. Дмитриева, М. В. Чуракова // *Успехи химии.* – 2005. – Т. 74 – № 5. – С. 503-532.

61. Colquhoun, H. M. Crown ethers' as second-sphere ligands. The interaction of transition-metal amines with 18-crown-6 and dibenzo-18-crown-6 / H. M. Colquhoun, D. F. Lewis, J. F. Stoddart, D. J. Williams // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1983. – N.4. – P. 607-613.
62. Гусева, Е. В. Комплексы «гость-хозяин» дибензо-18-краун-6 с K_2PtCl_6 и Na_2PtCl_6 ; конформационное строение макроцикла / Е. В. Гусева, Р. А. Хасаншин, Т. Е. Бусыгина, Л. В. Антонова // *Вестник Удмуртского университета. Серия физика и химия.* – 2006. – №2. – С. 129-141.
63. Гусева, Е. В. Исследование комплексообразования гексахлороплатината калия с 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 в ацетонитриле / Е. В. Гусева, Т. Е. Бусыгина, Л. С. Грачева, В. К. Половняк, Р. А. Хасаншин, Э. Г. Яркова, Р. А. Юсупов // *Журн. общ. химии.* – 2001. – Т. 71. – № 2. – С. 244-248.
64. Якшин, В. В. Селективная экстракция платины, иридия и палладия макроциклическими эндорецепторами из солянокислых растворов / В. В. Якшин, О. М. Вилкова, И. Г. Тананаев, Б. Ф. Мясоедов // *Рос. хим. журн.* – 2010. – Т. LIV – № 3. – С. 56-60.
65. Буслаева, Т. М. Экстракция благородных металлов макроциклическими соединениями / Т. М. Буслаева, Е. А. Крылова, Е. В. Волчкова, С. П. Громов, С. Н. Дмитриева // *Изв. вузов. Цветная металлургия.* – 2009. – № 5. – С. 28-36.
66. Паладян, В. Э. Экстракция ацидокомплексов палладия(II) дибензо-18-краун-6 и его производными / В. Э. Паладян, Л. М. Буртенко, Л. М. Авласович, А. М. Андрианов // *Журн. неорган. химии.* – 1987. – Т. 32 – №2. – С. 737-740.
67. Яцимирский, К. Б. Межфазовый перенос хлорида железа (III) с участием макроциклических лигандов / К. Б. Яцимирский, Г. Г. Таланова, Е. В. Рыбак-Якимова // *Теор. и exper. химия.* – 1986. – Т. 22. – № 2. – С. 174-180.
68. Steinborn, D. Synthesis, Reactivity, and Structure of $[H_{13}O_6][PtCl_5(H_4O_2)] \cdot 2(18CR6)$: a crown ether complex of pentachloroaquaplatinic acid with an $[H_{13}O_6]^+$ cation in cage of three crown ether molecules / D. Steinborn, O. Gravenhorst, H. Hartung, U. Baumeister // *Inorg. Chem.* – 1997. – V. 36 – N.10. – P. 2195-2199.
69. Camagong, C. T. Use of dicyclohexano-18-crown-6 to separate traces of silver(I) from potassium thiocyanate in hydrochloric acid media, and determination of the silver by atomic absorption spectrometry / C. T. Camagong, T. Honqo // *Anal Bioanal. Chem.* – 2002. – V. 373. – N. 8. – P. 856-862.
70. Баранников, В. П. Молекулярные комплексы краун-эфиров в кристалле и растворах / В. П. Баранников, С. С. Гусейнов, А. И. Вьюгин // *Коорд. хим.* – 2002. – Т.28 – №3. – С. 163-172.

71. Buschmann, H. J. The macrocyclic and cryptate effect. Complexation of protons by noncyclic polyethers and crown ethers in acetonitrile / H. J. Buschmann // *Inorg. Chim. Acta.* – 1986. – V. 118. – N.1. – P. 77-80.
72. Бельский, В.К. Структурно-химические аспекты комплексообразования в системах галогенид металла–макроциклический полиэфир / В. К. Бельский, Б. М. Булычев // *Успехи химии.* – 1999. – Т.68. – №2. – С. 136-153.
73. Булычев, Б. М. Комплексообразование $TaCl_5$ с хлоридами щелочных металлов и аммония в ацетонитриле в присутствии 15-краун-5. Кристаллические структуры ионных комплексов $[(15CR5) \cdot Li \cdot CH_3CN][TaCl_6]$ и $[(15CR5) \cdot Li \cdot CH_3CN][Cl_5TaOTaCl_4]$ / Б. М. Булычев, В. К. Бельский // *Журн. неорган. химии.* – 1997. – Т. 42. – № 2. – С. 260-266.
74. Булычев, Б. М. Расщепление макроциклического полиэфира 15-краун-5 в присутствии пентахлорида тантала: кристаллические структуры комплексов $[TaCl_2 \cdot C_8H_{16}O_5][TaCl_6]$; $[H_3O \cdot (18CR)][TaCl_6]$; $[H_2Cl \cdot (15CR5)_2][TaCl_6]$; $[H_2Cl \cdot CH_3CN \cdot (15CR5)][TaCl_6]$; $[(C_2H_5)_3NH \cdot (15CR5)][TaCl_6]$; $[NMe_4 \cdot TaOCl_4]_3 \cdot CH_3CN$ / Б. М. Булычев, В. К. Бельский // *Журн. неорган. химии.* – 1995. – Т. 40. – № 11. – С. 1834-1845.
75. Булычев, Б. М. Кристаллическая структура гетерометаллического краун-соединения $[AlCl_2 \cdot 15K5][MoOCl_4 \cdot CH_3CN] \cdot CH_3CN$ / Б. М. Булычев, В. К. Бельский, Н. Р. Стрельцова // *Журн. неорган. химии.* – 1993. – Т. 38. – № 1. – С. 72-75.
76. Бельский, В. К. Кристаллическая структура гомо- и гетерометаллических краун-соединений состава $TiCl \cdot 15K5(\mu_2=O) \cdot TiCl_5$, $[TiCl_2 \cdot 15K5] \cdot [AlCl_4]$, $[Mg \cdot 15K5 \cdot (CH_3CN)_2] \cdot [TiCl_6]$ / В. К. Бельский, Б. М. Булычев, Н. Р. Стрельцова // *Журн. неорган. химии.* – 1992. – Т.37. – № 7. – С. 1531-1539.
77. Бельский, В. К. Расщепление макроциклического полиэфира 15 краун 5 четырехвалентным оловом. Кристаллическая и молекулярная структура $[C_8H_{16}O_5 \cdot SnCl_2 \cdot SnCl_4 \cdot CH_3CN]$ / В. К. Бельский, Б. М. Булычев, Н. Р. Стрельцова // *Докл. АН СССР.* – 1988. – Т. 303. – С. 1137-1140.
78. Стрельцова, Н. Р. Комплексообразование в системах $TiCl_4$ –18-краун-6–органический растворитель. Кристаллические и молекулярная структура $[TiCl_3OC_2H_5 \cdot 2(C_2H_5OH) \cdot (18\text{-краун-}6)_2]$ / Н. Р. Стрельцова, Л.В. Ивакина, В. К. Бельский, П. А. Стороженко, Б. М. Булычев, А. И. Горбунов // *Журн. общ. химии.* – 1988. – Т.58 – № 4. – С. 861-865.
79. Chenevert, R. The crystal and molecular structures of two isostructural complexes: $[(H_3O \cdot 18\text{-crown-}6)_2(ZnCl_4)]$ and $[(H_3O \cdot 18\text{-crown-}6)_2(MnCl_4)_2]$ / R. Chenevert, D. Chamberland, M. Simard, F. Brisse // *Canad. J. Chem.* – 1990. – V.68. – P. 797-803.
80. Chenevert, R. Complexes of 18-crown-6 with oxonium ions derived from transition metal chlorides and hydrochloric acid: $[18\text{-crown-}6 \cdot H_3O]^+[FeCl_4]^-$, $[18\text{-crown-}6 \cdot H_3O]^+[InCl_4]^-$, $[18\text{-crown-}$

- $6\cdot\text{H}_3\text{O}^+[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^-$ / R. Chenevert, D. Chamberland, M. Simard, F. Brisse // *Canad. J. Chem.* – 1989. – V. 67. – P. 32-36.
81. Бельский, В. К. Кристаллическая структура $\text{ZnCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 18\text{-краун-6}$ / В. К. Бельский, Л. В. Ивакина, Н. Р. Стрельцова, П. А. Стороженко, Б. М. Булычев // *Журн. структ. химии.* – 1989. – Т. 30. – № 4. – С. 188-189.
82. Russo, U. Complexes of 18-crown-6 with oxonium ions derived from transition metal chlorides and hydrochloric acid: $[18\text{-crown-6}\cdot\text{H}_3\text{O}^+][\text{FeCl}_4]^-$ / U. Russo, G. Valle, G. J. Long, E. O. Schlmpfer // *Inorg. Chem.* – 1987. – V. 26. – P. 665-674.
83. Jarrin, J. Crown ether complexes of transition metals. Synthesis and characterization of complexes formed between hydrated nickel (II) chloride and cyclic polyether 18-crown-6 / J. Jarrin, F. Dawans, F. Robert // *Polyhedron.* – 1982. – V. 1. – N. 4. – P. 409-412.
84. Yakshin, V.V. Crown Ethers in Extraction and Sorption. I. Bromoderivatives of Benzo- and Dibenzocrown Ethers in the Sorption Processes of Elements from Acidic Water Solutions / V. V. Yakshin, O. M. Vilkova, S. M. Pluzhnik-Gladyr, S. A. Kotlyar // *Macrocyclics.* – 2010. – V. 3 – N. 2-3. – P. 114-120.
85. Бежин, Н. А. Сорбенты на основе краун-эфиров: получение и применение для извлечения стронция / Н. А. Бежин, И. И. Довгий // *Успехи химии.* – 2015. – Т.84 – № 12. – С. 1279-1293.
86. Сапрыкин, Ю. В. Экстракция цезия краун-эфирами в различных средах / Ю.В. Сапрыкин, А. М. Сафиулина, Э. П. Магомедбеков, И. Г. Тананаев // *Усп. в химии и хим. технологии.* – 2011. – Т. 25 – № 7 (123). – С. 33-37.
87. Яцимирский, К.Б. Комплексные соединения щелочных металлов и кобальта(II) с тетраакис(дифенилфосфинилметил) дибензо-18-краун-6. / К. Б. Яцимирский, М. И. Кабачник, Э. И. Синявская, Л. В. Цымбал, И. Я. Постовский, Т. Я. Медведь, Г. В. Бодрин, Ю. М. Поликарпов // *Журн. неорган. химии.* – 1985. – Т.30. – № 4. – С. 976-981.
88. Яцимирский, К. Б. Комплексные соединения кобальта(II) и меди(II) с производными дибензо-18-краун-6 / К. Б. Яцимирский, Э. И. Синявская, Л. В. Цымбал, И. Я. Постовский, В. А. Попова, И. В. Подгорная // *Журн. неорган. химии.* – 1983. – Т.28. – № 4. – С. 946-952.
89. Hyde, E. M. Complexes of platinum metals with crown ethers containing tertiary phosphine-substituted benzo groups / E. M. Hyde, B. L. Shaw, I. Shepherd / *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1978. – N. 12. – P. 1696-1705.
90. Fresneda, J. Synthesis of Palladium(II) and Platinum(II) Complexes with Crown Ether Phosphane Ligands: Stille Coupling of Aryl Iodides in Water. / J. Fresneda, E. de Jesús, P. Gómez-Sal, C. López Mardomingo // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2005. – V. 2005. – № 8. – P.1468-1476.
91. Ullah, F. Heterocyclic Crown Ethers with Potential Biological and Pharmacological Properties: From Synthesis to Applications / F. Ullah, T. A. Khan, J. Iltaf, S. Anwar, M. Farhan A. Khan, M. R.

- Khan, S. Ullah, M. F. ur Rehman, M. Mustaqeem, K. Kotwica-Mojzych, M. Mojzych // *Appl. Sci.* – 2022. – V. 12. <https://doi.org/10.3390/app12031102>
92. Hayvalı, Z. Novel bis-crown ethers and their sodium complexes as antimicrobial agent: Synthesis and spectroscopic characterizations. Z. Hayvalı, H. Güler, H. Ögütçü, N. Sarı // *Med. Chem. Res.* – 2014. – V.23. – P.3652–3661.
93. Мирходжаев, У.З. Мембраноактивные краун-эфиры [Электронный ресурс] / У.З. Мирходжаев. – Академическое издательство Ламберта, 2019. – 216 с. – Режим доступа : <https://www.researchgate.net/publication/336687222>
94. Biron, E. Design, synthesis, and characterization of peptide nanostructures having ion channel activity / E. Biron, F. Otis, J.-C. Meillon, M. Robitaille, J. Lamothe, P. Van Hove, M.E. Cormier, N. Voyer // *Bioorg. Med. Chem.* – 2004. – V.12. – N.6. – P. 1279-1290.
95. Marjanovic, M. Antitumor potential of crown ethers: structure–activity relationships, cell cycle disturbances, and cell death studies of a series of ionophores / M. Marjanovic, M. Kralj, F. Supek, L. Frkanec, I. Piantanida, T. Smuc, L. Tusek-Bozic // *J. Med. Chem.* – 2007. – V.50. – N. 5. – P. 1007-1018.
96. Supek, F. Could LogP be a principal determinant of biological activity in 18-crown-6 ethers? Synthesis of biologically active adamantanesubstituted diaza-crowns // F. Supek, T. S. Ramljak, M. Marjanovi // *Eur. J. Med. Chem.* – 2011. – V.46. – N.8. – P. 3444-3454.
97. Jansen, B. A. Oxa-aza crown ethers as ligands for mixed-ligand cisplatin derivatives and dinuclear platinum anticancer drugs / B. A. Jansen, P. Wielaard, H. Dulk, J. Brouwer, J. Reedijk // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2002. – V. 9. – P. 2375-2379.
98. Гусейнова, Т. М. Способ получения предельных карбоновых кислот в условиях межфазного катализа / Т. М. Гусейнова, М. М. Агагусейнова, М. Р. Микаилова // *Науки Европы (SCIENCES OF EUROPE)*. – 2018. – № 24. – С. 3-7.
99. Козинская, Л. К. Синтез третичных спиртов на основе дибензо-18-краун-6 по реакции Гриньяра / Л. К. Козинская, А. К. Ташмухамедова [Электронный ресурс] // *Universum: Химия и биология.* – 2017. – № 11 (41). – Режим доступа : <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/5224>
100. Нуруллина, Н.М. Комплексы краун-эфиров с непереходными металлами как катализаторы разложения гидропероксидов / Н. М. Нуруллина, Н. Н. Батыршин, Х. Э. Харлампида, В. И. Анисимова, И. А. Суворова // *Кинетика и катализ.* – 2016. – Т.57. – № 4. – С. 441-445.
101. Газизова, Е. И. Синтез, строение и свойства комплексных соединений с катионами металлов IA, IIA, IIIB и VIIB групп на основе 4,6-динитро-1-оксобенз[6,5-C]-2,1,3-оксадиазолдиола-5,7 : дис... канд. хим. наук : 02.00.01 / Газизова Елена Ивановна. – Казань, 2008. – 131с.

102. Газизова, Е. И. Взаимодействие динатриевой соли 4,6-динитро-1-оксобенз-[6,5-С]-2,1,3-оксадиазол-диола-5,7 с NaOH и HCl / Е. И. Газизова, Р. А. Юсупов, О. Н. Катаева, Л. М. Юсупова // Коорд. химия. – 2008. – Т. 34. – № 11. – С. 874-878.
103. Газизова, Е. И. Синтез комплексных соединений 4,6-динитро-1-оксобенз-[6,5-с]-2,1,3-оксадиазолдиола-5,7 с катионами кадмия(II) и кобальта(II), определение их состава и характера координации лиганда / Е. И. Газизова, Л. М. Юсупова, О. Н. Катаева // Вестник Казан. технол. ун-та.– 2007. – № 5. – С. 18-22.
104. Газизова, Е. И. Синтез комплексных соединений 4,6-динитро-1-оксобенз-[6,5-с]-2,1,3-оксадиазолдиола-5,7 с катионами бария (II) и стронция (II), определение их состава и характера координации лиганда / Е. И. Газизова, Л. М. Юсупова, О. Н. Катаева // Вестник Казан. технолог. ун-та. – 2007. – № 6. – С. 31-36.
105. Юсупова, Л. М. Синтез соединений замещенных бензофуруксанов и кристаллическая структура координационного соединения калия(I) с 5,7-дигидрокси-4,6-динитробензофуруксаном / Л. М. Юсупова, О. В. Михайлов, И. Ф. Фаляхов // Журн. неорганической химии. – 2003. – Т. 48. – № 6. – С. 937-946.
106. Шульпин, Г. Б. Органические реакции, катализируемые комплексами металлов / Г. Б. Шульпин. – Москва : Наука, 1988. – 285 с.
107. Bauder, C. Styrene hydroformylation with cavity-shaped ligands / C. Bauder, D. Sémeril // J. Eur. Inorg. Chem. – 2019. – V. 2019. – N.47.–P. 4951-4965.
108. Chavagnan, T. Substrate-Selective Olefin Hydrogenation with a Cavitand-Based Bis(N-anisyl iminophosphorane) / T. Chavagnan, C. Bauder, D. Semeril, D. Matt, L. Toupet // Eur. J. Org. Chem. – 2017. – V. 2017. – N.1. – P. 70-76.
109. Garcia-Simon, C. Enantioselective Hydroformylation by a Rh-Catalyst Entrapped in a Supramolecular Metallocage / C. Garcia-Simon, R. Gramage-Doria, S. Raoufmoğhaddam, T. Parella, M. Costas, X. Ribas, J. N. H. Reek // J. Am. Chem. Soc. – 2015. – V. 137. – N. 7. – P. 2680-2687.
110. Rubio-Perez, L. Pyridine-Enhanced Head-to-Tail Dimerization of Terminal Alkynes by a Rhodium–N-Heterocyclic-Carbene Catalyst / L. Rubio-Perez, R. Azpiroz, A. Di Giuseppe, V. Polo, R. Castarlenas, J. J. Perez-Torrente, L. A. Oro // Chem. Eur. J. – 2013. – V.19. – N.45–P. 15304-15314.
111. Fukuzumi, S. Efficient Catalytic Decomposition of Formic Acid for the Selective Generation of H₂ and H/D Exchange with a Water-Soluble Rhodium Complex in Aqueous Solution / S. Fukuzumi, T. Kobayashi, T. Suenobu // Chem. Sus. Chem. – 2008. – V.1. – № 10. – P. 827-834.
112. Evans, P.A. Modern Rhodium – Catalyzed Organic Reactions / P.A. Evans. – Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. – 473 p.
113. Hettterscheid, D. G. H. Open-shell rhodium and iridium species in (catalytic) oxygenation reactions / D. G.H. Hettterscheid, B. de Bruin // J. Mol. Catal. A Chem. – 2006. – V. 251. – P. 291-296.

114. Moineau, G. Controlled radical polymerization of methyl methacrylate initiated by an alkyl halide in the presence of the Wilkinson catalyst / G. Moineau, C. Granel, Ph. Dubois, R. Jerome, Ph. Teyssie // *Macromolecules*. – 1998. – V.31. – P. 542-544.
115. Блюм, И. Каталитические системы «галогенид металла – четвертичная аммониевая соль» как катализаторы разнообразных органических процессов. От гомогенных ионных пар до капсулированных в стекло катализаторов / И. Блюм // *Изв. АН. Сер. хим.* – 1993. – № 10. – С. 1697-1705.
116. Aguirre, J. D. Live Cell Cytotoxicity Studies: Documentation of the Interactions of Antitumor Active Dirhodium Compounds with Nuclear DNA / J. D. Aguirre, A. M. Angeles-Boza, A. Chouai, J.-Ph Pellois, Cl. Turro, K. R. Dunbar // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V.131. – P. 11353-11360.
117. Angeles-Boza, A.M. Dirhodium (II, II) Complexes: Molecular Characteristics that Affect in Vitro Activity. /A. M. Angeles-Boza, H. T. Chifotides, J. D. Aguirre, A. Chouai, P. K.-L. Fu, K. R. Dunbar, Cl. Turro // *J. Med. Chem.* – 2006. – V.49. – P. 6841-6847.
118. Sorasaene, K. Inhibition of Transcription in Vitro by Anticancer Active Dirhodium (II) Complexes / K. Sorasaene, P. K. L. Fu, A. M. Angeles-Boza, K. R. Dunbar, Cl. Turro // *Inorg. Chem.* – 2003. – V.42. – P. 1267–1271.
119. Аналитическая химия металлов платиновой группы : сб. обзорных статей / Сост. и ред. Ю.А. Золотов, Г.М. Варшал, В.М. Иванов. – Москва : Едиториал УРСС, 2003. – 592 с.
120. Cotton, S.A. Chemistry of Precious Metals / S.A. Cotton. – London: Blackie Academic & Professional, 1997. – P. 78-172, 172-272.
121. Ливингстон, С. Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины / С. Ливингстон. – Москва : Мир, 1978. – 366 с.
122. Аналитическая химия платиновых металлов / С. И. Гинзбург, Н. А. Езерская, И. В. Прокофьева [и др.]. – Москва.: Наука, 1972. – 616 с.
123. Фёдоров, И. А. Родий / И. А. Федоров. – Москва.: Наука, 1966. – 276 с.
124. Беляев, А. В. О природе хлоридов родия / А. В. Беляев, А. Б. Венедиктов, С. П. Храненко // *Коорд. химия*. – 1983. – Т. 9. – N 1. – С. 120-129.
125. Беляев, А. В. О строении поляядерных хлоридов родия(III) / А. В. Беляев, М. А. Федотов, В. И. Корсунский, А. Б. Венедиктов, С. П. Храненко // *Коорд. химия*. – 1984. – Т.10 – № 7. – С. 911-918.
126. Фиалков, Ю. Я. Растворитель как средство управления реакций / Ю. Я. Фиалков. – Ленинград : Химия, 1990. – 240 с.
127. Atwood, J. D. Inorganic and Organometallic Reaction Mechanisms / J. D. Atwood. – Monterey, California : Brooks Cole, 1985. – 150 p.

128. Tolman, C.A. Steric Effects of Phosphorus Ligands in Organometallic Chemistry and Homogeneous Catalysis / C. A. Tolman // Chem. Rev. – 1977. – V.77. – N.3. – P. 313-346.
129. Ливер, Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений: в 2 ч. Ч.2. / Э. Ливер. – Москва : Мир, 1987.– С.93-250, 290-314, С. 98, С.114 (а); С.323-381 (б).
130. Шленская, В. И. Исследование электронных спектров хлоридных комплексов родия(III) / В. И. Шленская, О. А. Ефременко, С. В. Олейникова, И. П. Алимарин // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1969. – № 8. – С. 1643-1652.
131. Беляев, А. В. Равновесные комплексные хлороаквосоединения родия(III) и их реакционная способность / А. В. Беляев, А. Б. Венедиктов // Коорд. химия. – 1982. – Т. 8. – № 6. – С. 828-835.
132. Металлоорганическая химия переходных металлов : в 2 ч. Ч. 1. / Дж. Коллмен [и др.]. – Москва : Мир, 1989. – 396 с.
133. Кендлин, Дж. Реакции координационных соединений переходных металлов. Основы и применения / Дж. Кендлин, К. Тейлор, Д. Томпсон. – Москва : Мир, 1970. – 392 с.
134. Hosseinzadeh, M. Recovery of Pt, Pd, and Rh from spent automotive catalysts through combined chloride leaching and ion exchange: A review / M. Hosseinzadeh, J. Petersen // Hydrometallurgy. – 2024. – V. 228. – 106360. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2024.106360>
135. Ding, Yu. Recovery of precious metals from electronic waste and spent catalysts: A review / Yu. Ding, Sh. Zhang, B. Liu, H. Zheng, Chein-chi Chang, Ekberg Ch. // Resources, Conservation and Recycling. – 2019– V. 141. – P. 284–298. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.10.041>
136. Алексеева, Т. Ю. Современное состояние и проблемы аналитического контроля отработанных автомобильных катализаторов / Т. Ю. Алексеева, Ю. А. Карпов, О. А. Дальнова, В. В. Еськина, В. Б. Барановская, Л. Д. Горбатова // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2017. – Т. 83. – № 11. – С. 5-14.
137. Akcil, A. A review of metal recovery from spent petroleum catalysts and ash / A. Akcil, F. Vegliò, F. Ferella, M. D. Okudan, A. Tuncuk // Waste Management. – 2015. – N. 45. – P. 420-433. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.07.007>
138. Nakhjiri, A. T. Recovery of precious metals from industrial wastewater towards resource recovery and environmental sustainability: A critical review // A. T. Nakhjiri, H. Sanaeepur, A. E. Amooghin, M.M.A. Shirazi // Desalination. – 2022. – V. 527. – 115510. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115510>
139. Дрогобужская, С. В. Сорбционное извлечение платиновых металлов из кислых хлоридно-сульфатных и сульфатных растворов волокнами ФИБАН / С. В. Дрогобужская, А. А. Широкая, С. А. Соловьев // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2019. – Т. 62. – № 11. – С. 117-125.

140. Бодуэн, А. Я. Концентрирование благородных металлов при переработке шлакопылевых отходов сульфидных руд / А. Я. Бодуэн, Г. В. Петров, М. Л. Л. Диаките, А.С. Богинская, А.Ю. Спыну // Записки горного института. – 2013. – Т. 202. – С. 164-166.
141. Борбат, В. Ф. Химия и химическая технология металлов платиновой группы / В. Ф. Борбат, А. А. Шиндлер. – Омск : Изд-во Омск. гос. ун-та, 2008. – 176 с.
142. Lakshmanan, V. I. A Review on Application of Crown Ethers in Separation of Rare Earths and Precious Metals / V. I. Lakshmanan, S. Vijayan // Extraction 2018. The Minerals, Metals & Materials Series. – Publisher: Springer, Chem., 2018. – P. 1913-1930.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-95022-8_159
143. Пшеницын, Н. К. Разделение платиновых металлов при помощи ZnO / Н. К. Пшеницын, С. И. Гинзбург / Изв. Сект. Плат. – 1949. – V.24. – С. 15-17.
144. Brajter, K. Studies on optimization of conditions for separating rhodium and platinum by cation-exchange / K. Brajter, K. Kleyny, Z. Vorbrodt // Talanta. – 1980. – V. 27 – N 5. – P. 433-435.
145. Бардыш, А. В. Сорбция платиновых элементов углеродным композитом из солянокислого раствора аффинажного производства / А. В. Бардыш, А. Е. Высотина, Р. Г. Калинин, И. Д. Трошкина // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2024. – Т. 24 – № 4. – С. 520-529.
<https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12408>
146. Losev, V. Silicas Chemically Modified with Sulfur-Containing Groups for Separation and Preconcentration of Precious Metals Followed by Spectrometric Determination [Электронный ресурс] / V. Losev, E. Elzufev, E. Borodina, O. Buyko, N. Maznyak, A. Trofimchuk / Minerals (MDPI). – 2021. – V. 11. – N. 5. – P. 481. Режим доступа : <https://doi.org/10.3390/min11050481>
147. Nikoloski, A.N. Review of the application of ion exchange resins for the recovery of platinum-group metals from hydrochloric acid solutions / A.N. Nikoloski, K.-L. Ang // Miner. Process. Extr. Metall. Rev. –2014.– V. 35. – N. 6. – P. 369-389. <https://doi.org/10.1080/08827508.2013.764875>
148. Colombo, C. Complexation of platinum, palladium and rhodium with inorganic ligands in the environment / C. Colombo. C. J. Oates, A. J. Monhemius, J. A. Plant // Plant Geochem.: Explor., Environ. Anal. – 2008. – V. 8. – N. 1. – P. 91-101. <https://doi.org/10.1144/1467-7873/07-151>
149. Bernardis, F. L. A review of methods of separation of the platinum-group metals through their chloro-complexes / F. L. Bernardis, R. A. Grant, D. C. Sherrington // React. Funct. Polym. – 2005. – V. 65. – N. 3. – 205-217. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2005.05.011>
150. Хлуднева, А. С. Структура и сорбционные свойства мезопористых кремнеземов, синтезированных при варьировании температуры и кремниевой основы / А. С. Хлуднева, С. И. Карпов, Ф. В. Ресснер, В. Ф. Селменев // Сорбционные и хроматографические процессы. –2021. – Т. 21. – № 5. – С. 669–680. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3773>

151. Izatt, S. R. Platinum group metals: highly selective separations by MRT™ (molecular recognition technology™) / S. R. Izatt, R. M. Izatt, R. L. Bruening, K. E. Krakowiak, L. Navarro // IPMI Journal. The International Precious Metals Educational & Scientific Foundation. – 2023. – V. 4. – P. 77-115.
152. Izatt, R. M. Industrial applications of molecular recognition technology to separations of platinum group metals and selective removal of metal impurities from process streams / R. M. Izatt, S. R. Izatt, N. E. Izatt, K. E. Krakowiak, R. L. Bruening, L. Navarro // Green chemistry. – 2015. – V. 17. – N. 4. – P. 2236-2245. <https://doi.org/10.1039/C4GC02188F>
153. Rahman, I. M. M. Selective separation of elements from complex solution matrix with molecular recognition plus macrocycles attached to a solid-phase: A review / I. M. M. Rahman, Z. A. Begum, H. Hasegawa // Microchemical Journal. – 2013. – V. 110. – P. 485-493. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2013.06.006>
154. Izatt, S.R. Metals Separations and Recovery in the Mining Industry / S.R. Izatt, R.L. Bruening, N.E. Izatt // Journal of the Minerals, Metals & Materials Society. – 2012. – V. 64. –N. 11. – P. 1279-1284. <https://doi.org/10.1007/s11837-012-0452-8>
155. Ichiishi, S. A Commercial MRT Process for the Recovery and Purification of Rhodium from a Refinery Feedstream Containing Platinum Group Metals (PGMs) and Base Metal Contaminants / S. Ichiishi, S.R. Izatt, R.L. Bruening, N.E. Izatt, M.L. Bruening, J.B. Dale // 24th Annual Conference: International Precious Metals Institute, Williamsburg, Virginia. – 2000 year (June 11-14)
156. Refining and Recycling Technologies for Precious Metals in Metal Sustainability: Global Challenges, Consequences, and Prospects / ed. by R.M. Izatt. – Oxford, U.K. : Wiley, 2016. – P. 333-360.
157. The Precious Metals Industry: Global Challenges, Responses, and Prospects in Metal Sustainability: Global Challenges, Consequences, and Prospects / ed. by R.M. Izatt. – Oxford, U.K. : Wiley, 2016. – P. 361-396.
158. Cowley, A. PGM Market Report May 2023 / A. Cowley // Johnson Matthey Technol. Rev. – 2023. – V. 67. – N. 3. – P. 361–363. <https://doi.org/10.1595/205651323X16856083453770>
159. Обзор рынка МПГ от компании «Норникель» за 2024 [Электронный ресурс] / Компания «Норникель», 2024. – Режим доступа : <https://kn51.ru/2024/12/10/nornikel-predstavil-novyj-obzor-rynka-metallov-2/>
160. PGM Market Report Johnson Matthey [Электронный ресурс] / Johnson Matthey Public Limited Company, 2025. – Режим доступа : <https://matthey.com/media/2025/johnson-matthey-publishes-2025-pgm-market-report>
161. Макроэкономический прогноз на 2025-2027 года. Евразийский банк развития. Декабрь, 2024 г [Электронный ресурс] / Евразийский банк развития, декабрь, 2024г. – Режим доступа: <https://eabr.org/analytics/ceg-quarterly-reviews/makroekonomicheskiy-prognoz-2025-2027/>

162. Al-Shirify, A. N. Liquid – liquid Extraction of Palladium by Dibenzo-18-Crown-6 from Salt's Media / A. N. Al-Shirify, K. H. Kadhim, A. A. Al-Kriamy // *Ir. Nat. J. Chem.* – 2005. – V. 20. – P. 521-528.
163. Jyothi, R. The role of macrocyclic compounds in the extraction and possible separation of platinum and rhodium from chloride solutions [Электронный ресурс] / R. Jyothi, J. Y. Lee // *Scientific Reports.* – 2016. – V. 6. – N. 27668. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1038/srep27668>
164. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы : справочник / Под ред. И. И. Черняева. – Москва : Наука, 1964. – 338 с.
165. Сережкин, В. Н. Координационные полиэдры PtX_n (X – F, Cl, Br, I) в структуре кристаллов / В. Н. Сережкин, И. О. Антонов, Л. Б. Сережкина // *Коорд. химия.* – 2000. – Т. 20. – № 1. – С. 48-55.
166. Кукушкин, Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений / Ю. Н. Кукушкин. – Ленинград : Химия, 1987. – 288 с.
167. Legzdins, P. The protonation of Ruthenium and Rhodium-bridged carboxylates and their use as homogeneous hydrogenation catalysts for unsaturated substaces / P. Legzdins, R. W. Mitchell, G. L. Rempel // *J. Chem. Soc. A.* – 1970. – N. 3. – P. 3322-3326.
168. Назарова, Л. А. Ацетатные соединения родия / Л. А. Назарова, И. И. Черняев, А.С. Морозова // *Журн. неорган. химии.* – 1965. – Т. 10. – С. 539-541.
169. Chifotides, H. T. Rhodium Compounds / H.T. Chifotides, K. R. Dunbar // *Multiple Bonds between Metal Atoms.* – New York : Springer, 2005. – Ph. 12. – P. 465-567.
170. Барановский, И. Б. Двухядерные комплексы родия(II) со связью родий-родий / И. Б. Барановский // *Журн. общ. химии.* – 1982. – Т.27. – Вып. 6. – С. 1347-1353.
171. Gan, W. Hydrogen Storage and Delivery: Immobilization of a Highly Active Homogeneous Catalyst for the Decomposition of Formic Acid to Hydrogen and Carbon Dioxide / W. Gan, P. J. Dyson, G. Laurency // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 2009. – V. 98. – №2. – P. 205-213.
172. Boddien, A. Hydrogen Generation at Ambient Conditions: Application in Fuel Cels /A. Boddien, B. Loges, H. Junge, M. Beller / *Chem. Sus. Chem.* – 2008. – V.1. – P. 751-758.
173. Al-Nayili, A. Formic Acid Dehydrogenation Using Noble-Metal Nanoheterogeneous Catalysts: Towards Sustainable Hydrogen-Based Energy / A. Al-Nayili, H.Sh. Majdi, T.M. Albayati, N.M. Cata Saady // *Catalysts.* – 2022. – V. 12. – P. 324-340.
174. Басов, Н. Л. Мембранный катализ в процессах дегидрирования и производства водорода /Н. Л. Басов, М. М. Ермилова, Н. В. Орехова, А. Б. Ярославцев // *Успехи химии.* – 2013. – Т.82 – № 4. – С. 352-368.

175. Салаватов, Т.Ш. Использование диоксида углерода в качестве химического сырья [Электронный ресурс] / Т.Ш. Салаватов, А.С. Байрамова, К.А. Воробьев // Вестник Евразийской науки. – 2021. – Т.13, № 2. – Режим доступа : <https://esj.today/PDF/03NZVN221.pdf>
176. Манаков, А.Ю. Использование клатратных соединений для хранения водорода / А.Ю. Манаков, С.С. Скиба // Рос. хим. журн. – 2006. – Т. L. – № 6. – С. 73-82.
177. Тарасов, Б.П. Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для транспортировки водорода. /Б.П. Тарасов, М.В. Лотоцкий, В.А. Яртысь // Рос. хим. журн. – 2006. – Т. L – № 6. – С. 34-48.
178. Исаева, В.И. Металлорганические каркасы для хранения водорода / Исаева В. И., Кустов Л. М. // Рос. хим. журн. – 2006. – Т. L – № 6. – С. 56-72.
179. French, S. The Role of Zero and Low Carbon Hydrogen in Enabling the Energy Transition and the Path to Net Zero Greenhouse Gas Emissions. /S. French // Johnson Matthey Technol. Rev. – 2020. – V. 64. – N. 3. – P. 357-370.
180. Jiang, H. L. Liquid-Phase Chemical Hydrogen Storage: Catalytic Hydrogen Generation under Ambient Conditions / H. L. Jiang , S. K. Singh, J. M. Yan, X. B. Zhang, Q. Xu // Chem.Sus.Chem.– 2010. – V. 3. – №5. – P. 541-549.
181. Yurtchenko, E. N. Mechanism of the Dehydrogenation of Formic Acid by Iridium and Rhodium Complexes / E. N. Yurtchenko, P. P. Anikeenko // React. Kinet. Catal. Lett. – 1975. – V.2. – P. 65-72.
182. Юрченко, Э. Н. Гомогенное дегидрирование муравьиной кислоты комплексами одновалентного иридия / Э. Н. Юрченко // Кинетика и катализ. – 1973. – Т. 14. – № 2. – С. 515-518.
183. Forster, D. Homogeneous Catalytic Decomposition of Formic Acid by Rhodium and Iridium Iodocarbonyls and Hydriodic Acid / D. Forster, G. R. Beck // Chem. Commun. – 1971. – P. 1072-1080.
184. Coffey, R. S. The decomposition of formic acid catalysed by soluble metal complexes / R. S. Coffey, G. R. Beck // Chem. Commun. – 1967. – № 18. – P. 923-924.
185. Morris, D. J. Insights into Hydrogen Generation from Formic Acid Using Ruthenium Complexes / D. J. Morris, G. J. Clarkson, M. Wills // Organometallic. – 2009. – V. 28. – № 14. – P. 4133-4140.
186. Грачева, Л. С. Синтез и исследование реакционной способности комплексных соединений родия (I), (III) с фосфорсодержащими лигандами : дис... канд. хим. наук : 02.00.01 / Грачева Людмила Сергеевна. – Казань, 1978. – 188 с.
187. Fellay, C. Selective Formic Acid Decomposition for High-Pressure Hydrogen. Generation: A Mechanistic Study [Электронный ресурс] / C. Fellay, N. Yan, P. J. Dyson, G. Laurency // Chem. Eur. J. – 2009. – V. 15. – № 15. – P. 3752-3760. – Режим доступа : <https://doi.org/10.1002/chem.200801824>

188. Illés, G. Synthesis of New Type Polymers by Quasi-Living Atom Transfer Radical Polymerization [Электронный ресурс] / G. Illés, C. Németh, K.I. Hidas, J. Surányi, A. Tóth, F. Pajor, P. Póti. // *Polymers* (MDPI). – 2022. – V. 14. – Режим доступа: <https://doi.org/10.3390/polym14142795>
189. Braunecker, W. A. Origin of Activity in Cu-, Ru- and Os-Mediated Radical Polymerization. [Электронный ресурс] / W. A. Braunecker, W. C. Brown, B. C. Morelli, W. Tang, R. Poli, K. Matyjaszewski // *Macromolecules*. – 2007. – V. 40. – P. 8576-8585. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1021/ma702008v>
190. Lavnikova, I. V., Polymerization of methyl methacrylate in the presence of N-acetyl-aminocaproic acid acetylamide / I. V. Lavnikova, V. F. Zheltobryukhov, A. I. Rakhimov, N. A. Storozhakova // *Rus. J. Applied Chem.* – 2002. – V.75. – №2. – P. 302-304.
191. Korbar, A. Influence of differet initiators on methyl methacrylate polymerization, studied by differential scanning calorimewry / A. Korbar, T. Malavasic // *J. Therm. Anal.* – 1995. – V. 44. – P. 1357-1365.
192. Xia, J. Polymerization of Vinyl Acetate Promoted by Iron Complexes / J. Xia, H. J. Paik, K. Matyjaszewski // *Macromolecules*. – 1999. – V. 32. – N. 25. – P. 8310-8314.
193. Караханов, Э. А. Создание супрамолекулярных металлокомплексных каталитических систем для органического и нефтехимического синтеза / Э. А. Караханов, А. Л. Максимов, Е. А. Рунова // *Успехи химии*. – 2005. – Т. 74. – № 1. – С. 104-119.
194. Розанова, Е. П. Микрофлора нефтяных месторождений / Е. П. Розанова, С. И. Кузнецов. – Москва: Наука, 1974. – 197 с.
195. Коханчик, Я. А. Воздействие сульфатвосстанавливающих бактерий на объекты нефтегазового комплекса и методы подавления их жизнедеятельности [Электронный ресурс] / Я. А. Коханчик // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. – 2019. – Т. 287. – № 2. – С.34-39. – Режим доступа : [https://doi.org/10.33285/2411-7013-2019-2\)287\)-34-39](https://doi.org/10.33285/2411-7013-2019-2)287)-34-39)
196. Беляев, С. С. Развитие микробиологических процессов в пластовых водах нефтяных месторождений / С. С. Беляев, И. А. Борзенков, Е. И. Милехина // *Микробиология*. – 1990. – Т.59. – № 6. – С. 1118-1126.
197. Эйгенсон, А. С. Закономерности компонентно-фракционного состава и химических характеристик пластовых и резервуарных нефтей / А. С. Эйгенсон, Д. М. Шейх-Али. – Томск: Томский филиал СО АН СССР, 1986. – 52 с.
198. Сахно, Т. В. Бактерицидные и антиоксидантные свойства проксанола-168 в присутствии сульфатвосстанавливающих бактерий рода *Desulfobakter* / Т. В. Сахно, В. М. Курашов, В. М. Емельянов, А. Р. Кутлахметова, **Е. В. Гусева**, В. К. Половняк, Р. И. Хайдарова // *Научно-технический вестник Поволжья*. – 2013. – № 2. – С. 56-61.

199. Бурмистрова, Т. И. Биодegradация нефти и нефтепродуктов в почве с использованием мелиорантов на основе активированного торфа / Т. И. Бурмистрова, Т. П. Алексеева, В. Д. Перфильева, Н. Н. Терещенко, Л. Д. Стахина // Химия растительного сырья. – 2003. – №3. – С. 69-72.
200. Охрана окружающей среды в России: сборник статей / Росстат. – Москва : Росстат, 2016. – 95 с.
201. Дубовцев, Д. А. Нефтешлямы: хранение и накопление. Вопросы безопасности и утилизации [Электронный ресурс] / Д. А. Дубовцев, У. Э. Аллаяров, Э. Н. Абдрахманова // Нефтегазовое дело. – 2019. – № 5. – С. 31-47. – Режим доступа : <http://ogbus.ru/issue/view/433>
202. Маргулис, А. Б. Индукция SOS-ответа клетки под действием ауторегуляторных факторов микроорганизмов / А. Б. Маргулис, О. Н. Ильинская, А. И. Колпаков, Г. И. Эль-Регистан // Генетика. – 2003. – Т. 39. – №9. – С. 1180-1184.
203. Сорокин, Г. М. Коррозионно-механическое изнашивание сталей и сплавов / Г. М. Сорокин, А. П. Ефремов, Л. С. Саакян. – Москва: Изд-во «Нефть и газ», 2002 – 424 с.
204. Каюпов, А. Р. Новые полиэфиры на каликс[4]резорциновой платформе / А. Р. Каюпов, Э. М. Касымова, А. Р. Бурилов, М. А. Пудовик // ЖОХ.– 2010. – Т. 80. – № 2. – С.335-336.
205. Гаврилова, Е. Л. Синтез каликс[4]резорцинов с фосфоноиларильными заместителями на нижнем ободе молекулы / Е. Л. Гаврилова, А. А. Наумова, А. Р. Бурилов, М. А. Пудовик, Е. А. Красильникова, А. И. Коновалов // Изв. АН, сер. хим. – 2007. – №.11. – С. 2269-2271.
206. Наумова, А. А. Синтез каликс[4]резорцинов фосфорилированных по верхнему и нижнему ободу молекулы и изучение их комплексообразующей способности в реакциях с соединениями Pt(II), Pd(II), Rh(II), Rh(III): дис... канд. хим. наук : 02.00.03 / Наумова Асия Альбертовна. – Казань, 2008. – 146 с.
207. Шаталова, Н. И. Синтез и изучение структуры каликс[4]резорцинов, модифицированных различными азотсодержащими фрагментами: автореф. дис. канд. хим. наук: 02.00.03 / Шаталова Нина Игоревна. – Казань, 2008 – 20 с.
208. Шаталова, Н. И. Синтез аминометилированных каликс[4]резорцинов /Н. И. Шаталова, Н.А. Сидоров, Е. Л. Гаврилова, Е. А. Красильникова // Вестник Казан. технолог. ун-та. – 2007. – № 3-4. – С. 41-43.
209. Шаталова, Н. И. Каликс[4]резорцины функционализированные аминокислотными остатками /Н. И. Шаталова, Е. Л. Гаврилова, Н. А. Сидоров, А. Р. Бурилов, М. А. Пудовик, Е. А. Красильникова, А. И. Коновалов // Журн. общ. химии. – 2009. – Т. 79. – № 7. – С. 1137-1141.
210. Naumova, A. A. Synthesis of 4,4'-Bis(dialkoxyphosphoryl)biphenyl-18-crown-6 / A. A. Naumova, E. L. Gavrilova, K. O. Khodalova, E. V. Guseva, E. A. Krasil'nikova, M. A. Petrova // J. Rus. Gen. Chem. – 2009. – V. 79. – N.8. – P. 1762-1764 [Наумова, А. А. Синтез 4,4'-

- бис(диалкоксифосфорил)бифенил-18-краун-6 / А. А. Наумова, Е. Л. Гаврилова, К. О. Ходалова, **Е. В. Гусева**, Е.А. Красильникова // Журн. общ. химии. – 2009. – Т. 79. – № 8. – С. 1404–1406].
211. Gavrilova, E.L. The New Type of Calix[4]Resorcines Bearing Phosphonates and Phosphonium Fragments at The Lower Rim. /E.L. Gavrilova, A.A. Naumova, N.I. Shatalova, A.R. Burilov, M.A. Pudovik, E.A. Krasil'nikova, A.I. Konovalov //Phosphorus, Sulfur, and Silicon, and the Related Elements.-2008.-V.183. N.2.-P. 561–565.
212. Физер, Л. Реагенты для органического синтеза: в 7 т. / Л. Физер., М. Физер. – Москва : Мир, 1970. – Т. 1–7.
213. Органические растворители /А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Д. Риддик, Э. Тунс. – Москва : Иностранная Литература, 1958. – 510 с.
214. Загидуллин, А. А. Методы работы и синтез химических веществ в инертной атмосфере с использованием линии Шленка: метод. пособие /А. А. Загидуллин, И. А. Безкишко. – ФГБУН ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, 2013. – 23 с.
215. Методы количественного органического элементного микроанализа / Под ред. А. И. Гельмана. – Москва: Химия, 1987. – С. 230-231.
216. Зенкевич, И. Г. Интерпретация масс-спектров органических соединений / И. Г. Зенкевич, Б. Ф. Иоффе. – Ленинград : Химия, 1986. – 176 с.
217. Gaussian 03. Revision B.04 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel [et.al]. – Pittsburgh PA: Gaussian, Inc., 2003.
218. Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior / A. D. Becke // Phys. Rev. – 1988. – V. 38A. – P. 3098-3099.
219. Lee, C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R. G. Parr // Phys. Rev. – 1988. – V. 37B. – P. 785-789.
220. Vosco, S. H. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis / S. H. Vosco, L. Wilk, M. Nusair // Can. J. Phys. –1980. –V. 58. – P. 1200-1205.
221. Blomberg, M. R. A. A Quantum Chemical Approach to the Study of Reaction Mechanisms of Redox-Active Metalloenzymes / M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn // J. Phys. Chem. – 2001. – V. 105B. – P. 9375-9377.
222. Hay, P.J. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. /P.J. Hay, W.R. Wadt. //J. Chem. Phys. – 1985. – V.82. – P. 270-279.
223. Hehre, W.J. Ab initio Molecular Orbital Theory. / W. J. Hehre, L. Radom, P. V. R. Schleyer, J. A.Pople. – N.Y.: J. Willey & Sons, 1986.
224. Gaussian 09, Revision B.01 / M. J.Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel [et. al.] – Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2010.

225. Eckert, A. F. Fast solvent screening via quantum chemistry: COSMO-RS approach / A. F. Eckert // *AICChE Journal*. – 2002. – V. 48. – P. 369-385.
226. Stewart, J. J. P. Optimization of Parameters for Semi-Empirical Methods I. Method / J. J. P. Stewart // *J. Comp. Chem.* – 1989. – V. 10. – P. 209-215.
227. HyperChem (Release 7.01 for Windows). Molecular Modeling System: Hypercube, Inc, 2002.
228. Шибаева, В. П. Методические разработки к практическим работам по синтезу ВМС: в 2 т. Т. 2. / В. П. Шибаева, М. Б. Лачинов, Е. В. Черникова – Москва: МГУ, 2002. – 80 с.
229. Торопцева, А. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А. М. Торопцева, К. В. Белгородская, В. М. Бондаренко. – Ленинград: Химия, 1972. – 416 с.
230. Pianowska, K. Solvent Extraction as a Method of Recovery and Separation of Platinum Group Metals [Электронный ресурс] / K. Pianowska, J. Kluczka, Gr. Benke, K. Gos, J. Malarz, M. Ochmański, K. Leszczyńska-Sejda // *Materials (MDPI)*. – 2023. – V. 16. – N. 13. – P. 4681. – Режим доступа : <https://doi.org/10.3390/ma16134681>
231. Гусева, Е.В. Исследование лигандных свойств краун-эфиров (18-краун-6 и дибензо-18-краун-6) при взаимодействии с $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в апротонных и протонных растворителях / Е.В. Гусева, З.З. Идиятуллова, Л.Ф. Давлетшина // *Тенденции развития науки и образования*. – 2019. – Часть 6. – № 48. – С. 59-62.
232. Химия координационных соединений / под ред. Дж. Бейлара (мл.). – Москва : Иностранная Литература, 1960. – С. 56.
233. Ливер, Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений: в 2 ч. Ч.1. / Э. Ливер. – Москва: Мир, 1987. – С.235-408, С. 258-416 (а), С. 327-339 (б).
234. Бусько, А. Е. Комплексообразование родия(III) в растворах, содержащих ионы хлора / А. Е. Бусько, К. А. Бурко, С. К. Калинин // *Журн. аналит. химии*. – 1970. – Т.25. – №5. – С. 956-977.
235. Беляев, А. В. Равновесные комплексные хлороаквосоединения родия (III) и их реакционная способность / А. В. Беляев, Б. В. Птицын // *Журн. общ. химии*. – 1966. – Т. 11 – № 3. – С. 766-774.
236. Guseva, E. V. Comparative evaluation of the composition of the products of the interaction of 18-crown-6 and dibenzo-18-crown-6 with hydrogen aquahexachloroplatinate in organic aprotic media [Электронный ресурс] / E.V.Guseva, E. V. Fesik / *Chemical Safety Science*. – 2022. – V.6. – N.1. – P.85-105. – <https://doi.org/10.25514/CHS.2022.1.21006> – режим доступа: <https://chemsafety.ru/index.php/chemsafety/article/view/220/207>
237. Guseva, E. V. Reaction of H_2PtCl_6 with 18-Crown-6 and Dibenzo-18-Crown-6 in 1,2-Dichloroethane and Acetonitrile / E. V. Guseva, T. E. Busygina, R. A. Khasanshin, V. K. Polovnyak, E. G. Yarkova, R. A. Yusupov // *Rus. J. Gen. Chem.* – V.74. – N.10. – 2004.-P. 1478-1484 [Гусева,

- Е.В. Взаимодействие H_2PtCl_6 с 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 в 1,2-дихлорэтаноле и ацетонитриле / Е.В. Гусева, Т.Е. Бусыгина, Р.А. Хасаншин, В.К. Половняк, Э.Г. Яркова, Р.А. Юсупов // Журн. общей химии. – 2004. – Т. 74, № 10. – С. 1593-1599].
238. Дмитриева, А. А. Алкилирование по Фриделю–Крафтсу / А. А. Дмитриева, А. А. Степачева // Бюллетень науки и практики. – 2017. – Т.8 – № 21. – С. 43-48.
239. Каратаева, Ф. Х. Спектроскопия ЯМР в органической химии. В 2 ч. Часть I. Общая теория ЯМР. Химические сдвиги ^1H и ^{13}C : учебное пособие / Каратаева Ф. Х., Клочков В. В. – Казань : Казан. федер. ун-т, 2012. – 96 с.
240. Нифантьев, И. Э. Практический курс спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Методическая разработка / И.Э. Нифантьев, П. В. Ивченко. – Москва : Моск. гос. ун-т имени М. В. Ломоносова, хим. ф-т, кафедра орг. химии, 2006. – 197 с.
241. Браун, Д. Спектроскопия органических веществ / Д. Браун, А. Флорид, М. Сейнзбери.– Москва : Мир, 1992. – 300 с.
242. Гюнтер, Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР / Х. Гюнтер. – Москва: Мир, 1984. – 462 с.
243. Яцимирский, К.Б. Использование метода ПМР для определения способа координации металлов в комплексах с макроциклическими лигандами / К. Б. Яцимирский, В. А. Бидзиля // Журн. неорганической химии. – 1980. – Т. 25. – №1. – С. 63-70.
244. Геймбольдт, В. О. Синтез, кристаллическая и молекулярная структура комплекса тетрафторобората гидроксония с цис-син-цис-изомером дициклогексано-18-краун-6 / В. О. Геймбольдт, Э. В. Ганин, Л. В. Остапчук, А. А. Эннан, Ю. А. Симонов, В. Х. Кравцов, М. С. Фонарь, Я. Липковский // Журн. неорганической химии. – 1995. – Т.40. – №4. – С. 594-600.
245. Симонов, Ю. А. Новый пример стабилизации аквакомплекса $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в соединении типа «гость-хозяин» $[(\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})_2 \cdot 18\text{-краун-6} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ / Ю. А. Симонов, В. О. Геймбольдт, Э. В. Ганин // Коорд. химия. – 1995. – Т.21. – №.10. – С. 760-765.
246. Matsuura, H. Intrachain force field and normal vibrations of polyethylene glycol / H. Matsuura, T. Miyazawa // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1968. – V.41. – N.8. – P. 1798-1808.
247. Bühl, M. Complex of 18-Crown-6: Theory Confirms Three “Normal” Linear Hydrogen Bonds / M. Bühl, R. Ludwig, R. Schurhammer, G. Wipff // J. Phys. Chem. A. – 2004. – V.108. – N. 51.–P. 11463-11468.
248. Stoyanov, E.S. Unexpected IR Characteristics of Hydrogen Bonds in the 18- Crown-6 ether complex of the H_3O^+ Hydronium Ion/ Can the location of the protons be specified / E.S. Stoyanov, Reed Ch.A. // J. Phys. Chem. A. – 2004. – V. 108. – N. 5. – P. 907-913.
249. Junk, P. C. Structural aspects of oxonium ion/crown ether complexes / P. C. Junk // Rev. Inorg. Chem. – 2001. – V. 21. – N. 1-2. – P. 93-124.

250. Раевский, О. А. ИК спектроскопические исследования комплексов кальция с 18-краун-6 и 15-краун-5 / О. А. Раевский, С. В. Трепалин, В. Е. Зубарева, Д. Г. Батыр // Коорд. химия. – 1986. – Т. 12. – № 6. – С. 723-729.
251. Ogawa, Y. Vibration spectra and rotational Isomerias of chain molecules. V. 2,5-dioxahexane, 2,5-dithiahexane and 2-оха-5-thiahexae / Y. Ogawa, M. Ohta, M. Sakakibara, H. Matsuura, I. Harada, T. Shimanouchi // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1977. – V. 50. – N. 3. – P. 650-660.
252. Dale, J. Маасrocyclic oligoethers related to ethylene oxide / J. Dale, P. O. Kristiansen // Acta Chem. Scand. – B. – 1972. – V. 26. – N. 4. – P. 1471-1478.
253. Foussier, M. The infrared spectras and normal vibrations of the 18-crown-6 and of 18-crown-6 complexes with alkali metal ions / M. Foussier, J. C. J. Lassegues // J. Chem. Phys. – 1978. – V. 75, N. 9. – P. 865-874.
254. Atwood, J. L. The H_3O^+ cations in aromatic solvents. Synthesis, structure and solution behavior of $[\text{H}_3\text{O}^+\cdot 18\text{-crown-6}][\text{Cl-H-Cl}]$ / J. L. Atwood, S. G. Bott, C. M. Means // J. Am. Chem. Soc. – 1987. – V. 109. – N. 26. – P. 8100-8101.
255. Tang, J. Infrared spectroscopy of H_3O^+ : the ν_1 fundamental band / J. Tang, T. Oka // J. Mol. Spect. – 1999. – V. 196. – N. 1. – P. 120-130.
256. Okumura, M. Infrared spectra of the solvated hydronium ion: vibrational predissociated spectroscopy of mass-selectid $\text{H}_3\text{O}^+\cdot(\text{H}_2\text{O})_n\cdot(\text{H}_2)_m$ / M. Okumura, L. I. Yeh, J. D. Myers, Y. T. Lee // J. Phys. Chem. – 1990. – V. 94. – P. 3416-3427.
257. Grubele, M. A study of the structure and dynamics of the hydronium ion by high resolution infrared laser spectroscopy. II The ν_4 perpendicular bending mode of $\text{H}_3^{16}\text{O}^+$ / M. Grubele, M. Polak, R. Saykally // J. Chem. Phys. – 1987. – V. 87. – P. 3347-3351.
258. Davies, P.B. A. Infrared laser spectroscopy of H_3O^+ between 510 and 1150 cm^{-1} . /P.B. Davies, P.A. Hamilton, S.A. Johnson // J. Opt. Soc. Am. B. – 1985. – V.2. – N. 5. – P. 794-799.
259. Накомото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накомото. – Москва : Мир, 1991. – 536 с.
260. Беллами, Л. Новые данные по ИК спектрам сложных молекул / Л. Беллами. – Москва: Мир, 1971. – 318 с.
261. Steinborn, D. Synthesis and Characterization of Amino Acid of Platinum (IV) Stabilized by Crown Ethers / D. Steinborn, O. Gravenhorst, H. Junicke, F. W. Heinemann // Z. Naturforsch. – 1998. – V. 53b. – P.581-586.
262. Коновалов, Л. В. Количественная оценка межатомных расстояний связи металл-хлор в комплексных соединениях «Pt» и «Pd» по данным длинноволновой спектроскопии /Л. В. Коновалов, В. Ю. Кукушкин, В. К. Бельский, Е. Б. Коновалов // Журн. неорган. химии. – 1990. – Т. 35. – № 6. – С. 1523-1531.

263. Коновалов, Л.В. О зависимости межатомных расстояний и прочности связей металл-лиганд от состояния окисления металла / Л.В. Коновалов // Коорд. химия. – 2000. – Т.26. – № 2. – С. 83-85.
264. Guseva, E.V. Reaction of PtCl_4 with 18-Crown-6 in Aprotic Solvents (Nitromethane, Acetonitrile, and 1,2-Dichloroethane) / E. V. Guseva, R. A. Khasanshin, T. T. Zinkicheva, E. G. Yarkova, V. K. Polovnyak // Rus. J. General Chem. – 2007. – V. 77. – N. 11. – P. 1864-1873 [Гусева, Е.В. Изучение взаимодействия PtCl_4 с 18-краун-6 в апротонных растворителях (нитрометане, ацетонитриле и 1,2-дихлорэтане) / Е. В. Гусева, Р. А. Хасаншин, Т. Т. Зинкичева, Э. Г. Яркова, В. К. Половняк // Журн. общ. химии. – 2007. – Т. 77, № 11. – С. 1805–1815].
265. Гусева, Е.В. Комплексообразование в системах « PtCl_4 –18-краун-6–органический растворитель» (нитрометан, ацетонитрил, 1,2-дихлорэтан) / Е. В. Гусева, Р. А. Хасаншин, Т. Е. Бусыгина, В. К. Половняк // Вестник Удмуртского университета. Серия физика и химия. – 2006. – № 8. – С. 143-156.
266. Guseva, E. V. Reactions of PtCl_4 and Na_2PtCl_6 with 18-Crown-6 and Dibenzo-18-crown-6 in Various Solvents / E. V. Guseva, R. A. Khasanshin, T. E. Busygina, V. K. Polovnyak, E. G. Yarkova, R. A. Yusupov // Rus. J. Gen. Chem. – 2004. – V. 74. – N.7. – P. 1126-1127 [Гусева, Е. В. Взаимодействие PtCl_4 и Na_2PtCl_6 с 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 в различных растворителях / Е. В. Гусева, Р. А. Хасаншин, Т. Е. Бусыгина, В. К. Половняк, Э. Г. Яркова, Р. А. Юсупов // Журн. общ. химии. – 2004. – Т. 74. – № 7. – С. 1217-1218].
267. Steinborn, D. The crown ether influence on ligand exchange reactions of Na_2PtCl_6 with glycine and D-(+)-alanine; synthesis and characterization of platinum (IV) amino acid complexes /D. Steinborn, J. Junicke, F. W. Heinemann // Inorg. Chim. Acta. – 1997. – V. 234. – P. 87-92.
268. Миначева, Л. Х. Кристаллическая структура комплекса иодида натрия с 1,5-бис[2-(дифенилфосфинил)фенокси]-3-оксапентаном(L). Колебательные спектры $[\text{Na}_2(\mu\text{-L})(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ и иодида натрия с 1,5-бис[2-(дифенилфосфинилметил)фенокси]-3-оксаоктаном(L2), $\text{NaI}\cdot\text{L}2$ / Л. Х. Миначева, И. С. Иванова, И. К. Киреева, В. Е. Баулин, В. Г. Сахарова, А. Ю. Цивадзе, В. С. Сергеенко // Журн. неорган. химии. – 2000. – Т.45. – № 8. – С. 1304-1312.
269. Миначева, Л. Х. Кристаллическая и молекулярная структура и колебательные спектры нитратного комплекса эрбия с 1,11-дифенилфосфинилметил-3,6,9-оксаундеканом (L), $[\text{ErL}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]$ / Л. Х. Миначева, И. С. Иванова, И. К. Киреева, В. Г. Сахарова, А. Ю. Цивадзе, В. С. Сергеенко // Журн. неорган. химии. – 1997. – Т.42. – №3. – С. 426-432.
270. Миначева, Л.Х. Кристаллическая и молекулярная структура и колебательные спектры иодидных комплексов цинка и кадмия с 1,2-бис[2-(дифенилфосфинилметил)фенокси]этаном (L^1), $\text{M}\text{I}_2\cdot\text{L}^1$ / Л. Х. Миначева, И. С. Иванова, И. К. Киреева, В. Г. Сахарова, В. Е. Баулин // Журн. неорган. химии. – 1994. – Т.39. – № 7. – С. 1143-1154.

271. Иванова, И. С. Координационные соединения натрия с 1,8-бис[2-(дифенилфосфинилметил)феноксид]-3,6-диоксооктаном(L): синтез, колебательные спектры, кристаллическая структура комплекса, $\text{Na}^+\cdot\text{L}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ / И. С. Иванова, Л. Х. Миначева, И. К. Киреева, В. Г. Сахарова, А. Ю. Цивадзе, М. А. Порай-Кошиц // Журн. неорган. химии. – 1992. – Т.37. – № 10. – С. 2185-2198.
272. Киреева, И. К. Колебательные спектры и конформационное строение 18-краун-6 и диаза-18-краун-6 в комплексах щелочных металлов / И. К. Киреева, Н. Б. Генералова, А. Ю. Цивадзе, Ю. Э. Брусилковский // Журн. неорган. химии. – 1998. – Т. 43. – № 9. – С. 1501-1510.
273. Трофимов, В. А. Спектрально-конформационный анализ краун-соединений. Конформационные переходы 15-краун-5 в комплексах щелочных металлов / В. А. Трофимов, И. К. Киреева, Н. Б. Генералова, А. Ю. Цивадзе // Коорд. химия. – 1990. – Т. 16. – № 11. – С. 1458-1475.
274. Цивадзе, А. Ю. Исследования конформационных изменений 12-краун-4 в комплексах щелочных металлов методами колебательной спектроскопии / А. Ю. Цивадзе, В. А. Трофимов, Н. Б. Генералова // Журн. неорган. химии. – 1986. – Т. 31. – №2. – С. 314-324.
275. Miyake, A. Infrared spectra of glycols coordinated to metal ions / A. Miyake // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1959. – V.32. – P. 1381-1383.
276. Gerisch, M. Synthese und Struktur der Kronenetherkomplexe von Kaliumhexachlorodipalladat(II) und -diplatinat(II) / M. Gerisch, F. W. Heinemann, U. Markgraf, D. Steinborn // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1997. – V. 623. – P. 1651-1656.
277. Watt, G. W. The Infrared Spectra and Structure of Methylamine of Platinum(II) / G. W. Watt, B. V. Hutchinson, D. S. Klett // J. Am. Chem. Soc. – 1967. – V.89. – N. 9.–P.2007-2012.
278. Douberly, G. E. Infrared spectroscopy of small protonated water clusters, $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 2 - 5$): isomers, argon tagging, and deuteration / G. E. Douberly, R. S. Walters, J. Cui, K. D. Jordan, M. A. Duncan // J. Phys. Chem. A. – 2010. – V. 114. – 13. – P. 4570-4579.
279. Bethel, D. E. The Infrared Spectra of the H_3O^+ Ion in Acid Hydrates / D. E. Bethel, N. Sheppard // J. Chem. Phys. – 1953. – V. 21. – N.8. – P. 1421.
280. Ferriso, C. C. The infrared spectrum of the oxonium ion / C. C. Ferriso, D. F. Hornig // J. Am. Chem. Soc. – 1953. – V. 75. – N. 16. – P. 4113-4144.
281. McDonald, D. Mid /Near Infrared Spectroscopy of the H_2Cl^+ Ar Cation Complex Compared to the Predictions of Anharmonic Theory / D. McDonald, J. Ph. Wagner, M. A. Duncan // Chem. Phys. Lett. – 2018. – V. 691. – P. 51-55.
282. Ferriso, C. C. Infrared Spectra of Oxonium Halides and the Structure of the Oxonium Ion / C. C. Ferriso, D. F. Hornig // J. Chem. Phys. – 1955. – V. 23. – N. 8. – P. 1464.

283. Vidale, G. L. Infrared Spectra of the H_2Cl^+ Ion in Acid Hydrates / G. L. Vidale, R. C. Taylor // *J. Chem. Phys.* – 1957. – V.26. – N. 1. – P. 122-123.
284. Сазанов, Ю. Н. Термический анализ органических соединений / Ю.Н. Сазанов. – Ленинград : Наука, 1991. – 143 с.
285. Гусева, Е. В. Особенности взаимодействия PtCl_4 и дибензо-18-краун-6 / Е. В. Гусева, Р. А. Хасаншин, Т. Е. Бусыгина, Л. В. Антонова, Г. В. Егоров // *Вестник Удмуртского университета. Серия физика и химия.* – 2006. – № 8. – С. 157-162.
286. Раевский, О. А. Комплексы бензо-12-краун-4 и 2,3-(4'-ацетил)-бензо-12-краун-4 с некоторыми солями кальция / О. А. Раевский, В. В. Ткачев, Л. О. Атовмян // *Коорд. химия.* – 1988. – Т. 14. – № 12. – С. 1697-1704.
287. Петрищева, Л. П. Синтез, свойства и строение гидроксометаллатов (II) : дис... к-та хим. наук: 02.00.01 / Петрищева Любовь Петровна. – Москва, 1985. – 178 с.
288. Devitt, H. T. Infrared absorption study of metal oxides in the low frequency region $700\text{--}420\text{ cm}^{-1}$. / H. T. Devitt, W. L. Baun // *Spectr. acta.* – 1964. – V.20. – P. 799-808.
289. Guseva, E. V. Comparative assessment of the composition and properties of rhodium compounds with supramolecules [Электронный ресурс] / E. V. Guseva, E. V. Fesik / *Chemical Safety Science.* – 2024. – V. 8. – N. 1. – P. 52–91. – <https://doi.org/10.25514/CHS.2024.1.26004> – Режим доступа: . <https://chemsafety.ru/index.php/chemsafety/article/view/290/272>
290. Гусева, Е. В. Исследование 2-гидроксиэтокспроизводного каликс[4]резорцина в реакциях с $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и PtCl_4 / Е. В. Гусева, Л. Ф. Давлетшина, З. З. Идиятуллова // *Тенденции развития науки и образования.* – 2019. – Часть 6. – № 48. – С.63-67.
291. Guseva, E. V. Reaction of Rhodium Trichloride with Oxyethylated Calix[4]resorcinarene / E. V. Guseva, E. M. Kasymova, G. V. Egorov, A. R. Kayupov, A. R. Khamatgalimov, R. A. Khasanshin, A. R. Burirov // *Rus. J. Gen. Chem.* – 2010. – V. 80. – N.3. – P. 478-484 [Гусева, Е. В. Исследование взаимодействия трихлорида родия с оксиэтилированным каликс[4]резорцином / Е. В. Гусева, Э. М. Касымова, Г. В. Егоров, А. Р. Каюпов, А. Р. Хаматгалимов, Р. А. Хасаншин, А. Р. Бурилов // *Журн. общ. химии.* – 2010. – Т.80. – № 3.– С. 455-461].
292. Фьюзон, Р. Реакции органических соединений / Р. Фьюзон. – Москва: Мир, 1966. – С. 119, 431.
293. Физическая химия / под ред. К. С. Краснова. – Москва: Высшая Школа, 1982. – С. 391.
294. Свердлова, О. В. Электронные спектры в органической химии / О. В. Свердлова. – Ленинград: Химия, 1985. – 248 с.
295. Каратаева, Ф. Х. Исследование методом ЯМР¹H и ¹³C динамических свойств некоторых различно замещенных каликс[4]аренов. /Ф. Х. Каратаева, А. Н. Рахматуллин, А. В. Аганов, Ю. Э. Морозова, Э. Х. Казакова // *Журн. общ. химии.* – 1998. – Т. 68. – № 5. – С. 837-841.

296. Kondyurin, A. Vibrational spectra of calix[4]resorcinarene isomers. /A. Kondyurin, C. Rautenberg, G. Steiner, W. D. Habicher, R. Salzer // *J. Mol. Struct.* – 2001. – N. 563-564. – P. 503-511.
297. Есина, Н. Я. Комплексообразование родия(III) с гипоксантином и аденином / Н. Я. Есина, М. Н. Курасова, У. М. Малага, А. К. Молодкин, М. В. Тачаев // *Научно-технический вестник Поволжья.* – 2011. – № 6. – С. 71-75.
298. Crimp, S. J. Characterization of three 'active' rhodium(III) hydroxides / S. J. Crimp, L. Spiccia // *Aust. J. Chem.* – 1995. – V. 48. – N. 3. – P. 557-566.
299. Deb, A. K. Synthesis, Structure, and Electrochemical Reduction of 2-(Arylazo)-pyridine Complexes of Rhodium (III) / A. K. Deb, S. Goswami // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1989. – P. 1635-1637.
300. Коновалов, Л. В. Спектрально-структурное исследование валентных колебаний металл-хлор в комплексных соединениях платиновых металлов (Os, Ir, Ru, Rh) / Л. В. Коновалов // *Коорд. химия.* – 1984. – Т. 10. – № 10. – С. 1401-1406.
301. Preti, C. New Rhodium(III), Iridium(III), Palladium(II) and Platinum(II) Complexes containing benzoxazolin-2-thione as ligand / C. Preti, G. Tosi // *J. Coord. Chem.* – 1977. – V. 7. – P. 35-41.
302. Clark, R. J. H. The Far-Infrared Spectra of Metal-Halide Complexes of Pyridine and Related Ligands / R. J. H. Clark, C. S. Williams // *Inorg. Chem.* – 1965. – V. 4. – № 3. – P. 350-357.
303. Bennet, M. V. Far-infrared spectra of complexes of rhodium and iridium with π -bonding ligands / M. V. Bennet, R. J. H. Clark, D. L. Milner // *Inorg. Chem.* – 1967. – V. 6. – № 9. – P. 1647-1652.
304. Касимова, Э. М. Синтез и некоторые свойства тетраakis-3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзилированных каликс[4]резорцинов / Э. М. Касимова, А. Р. Бурилов, Н. А. Мукменева, С. В. Бухаров, Г. Н. Нугуманова, М. А. Пудовик, А. В. Чернова, Р. Р. Шагидуллин, А. И. Коновалов // *Журн. общ. химии.* – 2007. – Т. 77. – № 3. – С. 494-503.
305. Потапов, В.М. Стереохимия / В.М. Потапов. – Москва : Химия, 1988. – 463 с.
306. Sliwa, W. Calixarene Complexes with Transition Metal: review / W. Sliwa // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* – 2005. – V.52. – P. 13–37.
307. Sliwa, W. Calixarene Complexes with Transition Metal, Lanthanide and Actinide Ions: review / W. Sliwa // *Croatica chemical acta.* – 2002. – V. 75. – N. 1. – P. 131-153.
308. Касимова, Э. М. Исследование реакции каликс[4]резорцинов с 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзилацетатом и изучение свойств образующихся продуктов : дис... канд. хим. наук: 02.00.03 / Касимова Эльмира Мингалеевна – Казань, 2005. – 143 с.
309. Корбридж, Д. Фосфор: основы химии, биохимии, технологии / Д. Корбридж. – Москва: Мир, 1982. – 680 с.

310. Хадсон, Р. Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений / Р. Хадсон. – Москва: Мир, 1967. – 361 с.
311. Guseva, E. V. Rhodium Complexation with Phosphoryl-Containing Calix[4]resorcine / E. V. Guseva, T. M. Buslaeva, V. K. Polovnyak // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2016. – V. 61. – N. 11. – P. 1436-1444 [Гусева, Е.В. Комплексообразование родия с фосфорилсодержащим каликс[4]резорцином / Е. В. Гусева, Т. М. Буслаева, В. К. Половняк // *Журн. неорган. химии.* – 2016. – Т. 61. – № 11. – С. 1490-1499].
312. Guseva, E. V. Reaction of Rhodium Trichloride with P-Functionalized Calix[4]resorcinols in Various Media / E. V. Guseva, V. I. Morozov, D. T. Karimova, E. L. Gavrilova, A. A. Naumova, V. K. Polovnyak, E. A. Krasil'nikova // *Rus. J. Gen. Chem.* – 2010. – V.80. – N.1. – P. 47-59 [Гусева, Е. В. Взаимодействие трихлорида родия с Р-функционализированными каликс[4]резорцинами в различных средах / Е. В. Гусева, В. И. Морозов, Д. Т. Каримова, Е. Л. Гаврилова, А. А. Наумова, В. К. Половняк, Е. А. Красильникова // *Журн. общ. химии.* – 2010. – Т.80. – № 1. – С. 51-63].
313. Наумова, А. А. Изучение комплексообразования трихлорида родия с каликс[4]резорцинами функционализированными по верхнему и нижнему ободу Р,N-содержащими фрагментами / А. А. Наумова, **Е. В. Гусева**, Е. Л. Гаврилова, Н. И. Шаталова, Д. Т. Каримова, Е. А. Красильникова // *Вестник Казан. технол. ун-та.* – 2007. – № 3-4. – С. 32-36.
314. Schnatwinkel, B. Monomeric, dimeric and hexameric resorcin[4]arene assemblies with alcohols in apolar solvents / B. Schnatwinkel, I. Stoll, A. Mix, M. Rekharsky, V. Mikhail; V. V. Borovkov, Y. Inoue, J. Mattay // *Chem. Commun.* – 2008. – V. 33. – P. 3873-3875.
315. Броуде, В. Л. Спектроскопия молекулярных экситонов / В. Л. Броуде, Э. И. Рашба, Е. Ф. Шека. – Москва: Энергоиздат, 1981. – 248 с.
316. Шагидуллин, Р. Р. Атлас ИК-спектров фосфорорганических соединений / Р. Р. Шагидуллин, А. В. Чернова, В. С. Виноградова. – Москва : Наука, 1984. – 334 с.
317. Шагидуллин, Р. Р. Атлас ИК-спектров фосфорорганических соединений / Р. Р. Шагидуллин, Ф. С. Мухаметов, Р. Б. Нигматуллина. – Москва : Наука, 1977. – 355 с.
318. Раевский, О. А. ИК спектры кальциевых комплексов некоторых фосфорсодержащих макроциклических полиэфиров / О. А. Раевский, В. Е. Зубарева, А. Ф. Солотнов, Т. Н. Кудря, Л. Н. Точилкина, А. А. Чайковская // *Журн. общ. химии.* – 1986. – Т. 56. – № 5. – С. 1054-1059.
319. Киреева, И. К. 1,5-Бис-[2-(дифенилфосфинилметил)фенокси]-3-октапентан. Колебательные спектры и кристаллическая структура / И. К. Киреева, Ю. Г. Горбунова, И. С. Иванова, В. Е. Баулин, А. Ю. Цивадзе, Ю. Н. Михайлов // *Коорд. химия.* – 1997. – Т. 21. – № 11. – С. 853-860.

320. Раевский, О. А. Колебательные спектры и строение двух фосфорсодержащих макроциклических полиэфиров и их комплексов / О. А. Раевский, А. Ф. Солотнов, А. С. Штепанек, Т. Н. Кудря // Изв. АН СССР, Сер. хим. – 1983. – № 4. – С. 797-803.
321. Глинская, Л. А. Кристаллическая структура и ИК спектры ди- μ -хлоробис(диизопропилфосфит)(диизопропилфосфито)(карбонил)хлорородия(III)([RhCl₂(CO){P(OCH₃H₇)₂O}₂H]₂) / Л. А. Глинская, Э. Н. Юрченко, С. Ф. Солодовников, Л. С. Грачева, Р. Ф. Клевцова // Журн. структ. химии. – 1982. – Т. 23. – №3. – С. 79-85.
322. Нифантьев, Э. В. Спектроскопия ЯМР³¹P : методическая разработка / Э.В. Нифантьев, Л. К. Васянина. – Москва : Типография Моск. гос. пед. инс-т им. В.И. Ленина, 1987. – 150 с.
323. Буслаева, Т. М. Состояние платиновых металлов в растворах / Т. М. Буслаева, С. А. Симанова // Аналитическая химия металлов платиновой группы: сб. обзорных статей. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – Гл. 2. – С. 16-88.
324. Абакумов, Г. А. Новый семихинон-катехолатный комплекс родия с 2,2'-дипиридиллом / Г. А. Абакумов, В. К. Черкасов, М. П. Бубнов, Л. Г. Абакумова, Л. Н. Захаров, Г. К. Фукин // Изв. АН, Сер. хим. – 1999. – № 9. – С. 1784-1788.
325. Вертц, Дж. Теория и практические методы ЭПР / Дж. Вертц, Дж. Болтон. – Москва : Мир, 1975. – 542 с.
326. Ротов, А. В. Влияние лигандов на электронное строение β -дикетонатных комплексов Rh^{II} по данным ЭПР / А. В. Ротов, А. Н. Жилиев, И. Б. Барановский, Г. М. Ларин // Журн. неорган. химии. – 1989. – Т. 34. – №7. – С. 1899-1901.
327. Vrielinck, H. Detection of charge compensating cation vacancies near Rh²⁺ complexes in AgCl and NaCl using Q-band ENDOR / H. Vrielinck, K. Sabbe, F. Callens, P. Matthys // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2001. – V. 3. – P. 1709-1716.
328. Muniz, R. P. A. Electron Paramagnetic Resonance of Electron Irradiated K₃[Rh(CN)₆] in a KCl Lattice / R. P. A. Muniz, N. V. Vugman, J. Danon // J. Chem. Phys. – 1971. – V. 54. – N.3. – P. 1284-1288.
329. Cotton, F. A. Physical, Spectroscopic and Theoretical Results / F. A. Cotton // Multiple Bonds Between Metal Atoms. – New York: Springer Science and Business Media, 2005. – Ch. 16. – P. 707-796.
330. Kadish, K. M. Substituent and isomer effects on structural, spectroscopic, and electrochemical properties of dirhodium(III, II) complexes containing four identical unsymmetrical bridging ligands / K. M. Kadish, T. D. Phan, L. Giribabu, E. V. Caemelbecke, J. L. Bear // Inorg. Chem. – 2003. – V. 42. – N. 26. – P. 8663-8673.

331. Kawamura, T. Ligand dependence of electronic configuration of the Rh-Rh bond in Rh_2^{5+} complexes as studied by electron spin resonance and electrochemistry / T. Kawamura, H. Katayama, H. Nishikawa, T. Yamabe // *J. Am. Chem. Soc.* – 1989. – V. 111. – P. 8156-8160.
332. Kawamura, T. Electronic structure of Rh–Rh bond in $\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CR})_4(\text{PY}_3)_2$ by electron spin resonance study of their cation radicals / T. Kawamura, K. Fukamachi, T. Soba, S. Hayashida, T. Yonezawa // *J. Am. Chem. Soc.* – 1981. – V. 103. – P. 364-369.
333. Vercammen, H. Reanalysis and identification of an Rh^{2+} dimer center in NaCl by combined application of 9.5 and 95 GHz EPR / H. Vercammen, E. Goovaerts, H. Käß, D. Schoemaker // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1998. – V. 94. – P. 3003-3007.
334. Vrielinck, H. ENDOR identification of a Rh^+ centre in solution-grown NaCl / H. Vrielinck, F. Callens, M. Zdravkova, P. Matthys // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1998. – V. 94. – P. 2999-3002.
335. Bertini, I. NMR of paramagnetic substances / I. Bertini, C. Luchinat // *Coord. Chem. Rev.* – Amsterdam : Elsevier, 1996. – V. 150. – 300 p.
336. Гусева, Е. В. Взаимодействие Р-функционализованного каликс[4]резорцина с солями различных 4d- и 5d-металлов / Е.В. Гусева, А.В. Потапова // *Вестник Казан. технол. ун-та* – 2013. – Т.16. – № 13. – С. 7-12.
337. Guseva, E. V. Complexes of Dirhodium(II) Carboxylates with Calix[4]resorcinarenes Functionalized at the Upper and Lower Rim of the Molecule with P,N-containing Fragments / E. V. Guseva, E. L. Gavrilova, A. A. Naumova, V. I. Morozov, N. I. Shatalova, D. T. Karimova, V. K. Polovnyak // *Rus. J. Gen. Chem.* – 2008. – V. 78. – N. 12. – P. 2308-2316 [Гусева, Е. В. Комплексы карбоксилата диродия(II) с каликс[4]резорцинами функционализированными по верхнему и нижнему ободу молекулы P,N-содержащими фрагментами / Е. В. Гусева, Е. Л. Гаврилова, А. А. Наумова, В. И. Морозов, Н. И. Шаталова, Д. Т. Каримова, В. К. Половняк // *Журн. общ. химии.* – 2008. – Т. 78. – № 12. – С. 1963-1971].
338. Clark, R. J. H. Nyholm Lecture. Synthesis, structure, and spectroscopy of metal–metal dimers, linear chains, and dimer chains / R. J. H. Clark // *Chem. Soc. Rev.* – 1990. – V. 19. – P. 107-131.
339. Clark, R. J. H. Infrared, Raman, resonance Raman, and excitation profile studies of $\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{PPh}_3)_2$ and its O^{18} and CD_3 isotopomers / R. J. H. Clark, A. J. Hempleman // *Inorg. Chem.* – 1988. – V. 27. – N. 13. – P. 2225–2229.
340. Miskowski, V. M. Assignment of the Rhodium-Rhodium Stretching Frequency of $\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4 \cdot \text{L}_2$ Complexes and the Crystal and Molecular Structure of $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4\text{Cl}_2]$. Relationship Between Vibrational Spectra and Structure / V. M. Miskowski, R. F. Dallinger, G. G. Christoph, D. E. Morris, G. H. Spies, W. H. Woodruff // *Inorg. Chem.* – 1987. – V. 26. – P. 2127-2132.

341. Мазо, Г. Я. Исследование ИК спектров поглощения карбоксилатных комплексов родия(II) с различными аксиальными лигандами / Г. Я. Мазо, И. Б. Барановский, Р. Н. Щелоков // Журн. неорган. химии. – 1979. – Т. 24. – № 12. – С. 3330-3336.
342. Харитонов, Ю. Я. Исследование ИК спектров поглощения формиатного и ацетатного комплексов родия / Ю. Я. Харитонов, Г. Я. Мазо, Н. А. Князева // Колебательные спектры в неорганической химии. – М.: Наука, 1971. – С. 314-341.
343. Сизова, О. В. Электронное строение и спектры тетракарбоксилатных комплексов родия(II) / О. В. Сизова, Н. В. Иванова // Коорд. химия. – 2006. – Т. 32. – № 6. – С. 461-467.
344. Bradley M. P. Excited-State Properties of $Rh_2(O_2CCH_3)_4(L)_2$ ($L = CH_3OH, THF, PPh_3, py$) / M. P. Bradley, E. V. Bursten, C. Turro // Inorg. Chem. – 2001. – V. 40. – N. 6. – 1376-1379.
345. Guseva, E. V. Interaction of Rhodium Trichloride with N-Functionalized Calix[4]resorcinol in Acetone / E. V. Guseva, V. I. Morozov, E. L. Gavrilova, N. I. Shatalova, E. I. Grishin // Rus. J. Gen. Chem. – 2011. – V. 81. – N. 10. – P. 2039-2044 [Гусева, Е. В. Взаимодействие трихлорида родия с N-функционализированным каликс[4]резорцином в ацетоне / Е. В. Гусева, В. И. Морозов, Е. Л. Гаврилова, Н. И. Шаталова, Е. И. Гришин // Журн. общ. химии. – 2011. – Т. 81. – № 10. – С. 1585-1590].
346. Guseva, E. V. Complexes of Rhodium(III) with N-Functionalized Calix[4]Resorcinolol / E. V. Guseva, V. I. Morozov, T. T. Zinkicheva, A. D. Voloshina, E. I. Grishin // Rus. J. Gen. Chem. – 2012. – V. 82. – N. 8. – P. 1323-1333 [Гусева, Е. В. Комплексы родия(III) с N-функционализированным каликс[4]резорцином / Е. В. Гусева, В. И. Морозов, Т. Т. Зинкичева, А. Д. Волошина, Е. И. Гришин // Журн. общ. химии. – 2012. – Т. 82. – № 8. – С. 1233-1243].
347. Guseva, E. V. Influence of Solvents on Protolytic and Aggregation Properties of Aminomethylated Calix[4]resorcine / E. V. Guseva, T. M. Buslaeva, E. I. Grishin, T. T. Zinkicheva // Macroheterocycles. – 2015. – V. 8. – N. 4. – P. 415-423.
348. Гусева, Е. В. Агрегационные свойства N-функционализированного каликс[4]резорцина в этаноле / Е. В. Гусева, Е. И. Гришин, П. В. Гришин // Вестник технолог. ун-та. – 2015. – Т. 18 – № 20. – С. 36-37.
349. Гусева, Е. В. Исследование самоорганизации аминоксодержащего каликс[4]резорцина методом кондуктометрии / Е. В. Гусева, Е. И. Гришин, А. В. Ситало // Вестник технолог. ун-та. – 2015. – Т. 18. – № 20. – С. 45-46.
350. Гусева, Е. В. Исследование агрегационных свойств аминоксодержащего каликс[4]резорцина методом динамического светорассеяния / Е. В. Гусева, Е. И. Гришин, А. В. Потапова, П. В. Гришин // Вестник технолог. ун-та. – 2015. – Т. 18. – № 20. – С. 41-42.

351. Moszner, M. Water replacement on decaqua-di-rhodium(II)-cation; synthesis of superoxo and peroxy rhodium(III) complexes with N-donor ligands / M. Moszner // *Inorg. Chim. Acta.* – 2004. – V. 357. – P. 3613-3620.
352. Wayland, B. B. Dioxygen and Nitric Oxide Complexes of Rhodium Porphyrins / B.B. Wayland, A.R. Newman // *Inorg. Chem.* – 1981. – V.20. – N. 9. – P. 3093-3097.
353. Raynor, J. B. Paramagnetic Dioxygen Complexes of Rhodium / J. B. Raynor, R. D. Gillard, J. D. Pedrosa de Jesus // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1982. – P. 1165-1166.
354. Wayland, B. B. Dioxygen Complexes of Rhodium Porphyrins / B. B. Wayland, A. R. Newman // *J. Am. Chem. Soc.* – 1979. – V. 101. – N. 21. – P. 6472-6473.
355. Vaska, L. Dioxygen–Metal Complexes: Toward a Unified View // L. Vaska / *Acc. Chem. Res.* – 1976. – V. 9. – P. 175-183.
356. Тарасевич, Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений : справочные материалы [Электронный ресурс] / Б. Н. Тарасевич. – Москва : МГУ имени М.В. Ломоносова, хим. ф-т, кафедра орг. химии, 2012. – 54 с. – Режим доступа : https://www.chem.msu.ru/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich_IR_tables_29-02-2012.pdf
357. Малькова, Т. А. Диаминтетраацетаты диродия(II) / Т. А. Малькова, В. Н. Шафранский // *Журн. неорганич. химии.* – 1975. – Т. 20. – № 5. – С. 1308-1313.
358. Bee, M. W. Vibrational spectra of ruthenium, rhodium, osmium and iridium acidopentammines / M. W. Bee, S. F. A. Kettle, D. B. Powell // *Spectrochim. Acta, Part A.* – 1974. – V. 30. – N. 1. – P. 139-150.
359. Gillard, R. D. Complexes of rhodium(III) and iridium(III) with 2,2'-bipyridyl and 1,10-phenanthroline / R. D. Gillard, B. T. Heaton // *J. Chem. Soc. A.* – 1969. – P. 451-454.
360. Mohr Peter, J. Fundamental Physical Constants [Электронный ресурс] / J. Mohr Peter, N. Taylor Barry. – 2002. – Режим доступа : <http://physics.nist.gov/constants>
361. Peter, F. Redox properties and stability constants of anion complexes. An electrochemical study of the complexation of metal hexacyanide anions by polyammonium macrocyclic receptor molecules / F. Peter, M. Gross, M. W. Hosseini, R. B. Sessions // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1981. – P. 1067-1068.
362. MacNicol, D. D. Clathrates and molecular inclusion phenomena / D. D. MacNicol, J. J. MacKendrick, D. R. Wilson // *Chem. Soc. Rev.* – 1978. – V. 7. – № 1. – P. 65-87.
363. Xu, W. Selective anion inclusion in calix[4]arene complexes driven by face-bridging M_4 -halide binding / W. Xu, R. J. Puddephatt // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115. – N. 14. – P. 6456-6466.
364. Губайдуллин, А. Т. Амфифильные свойства и кристаллическая упаковка малых молекул органических соединений: автореф. дис. ... док. хим. наук: 02.00.04 / Губайдуллин Айдар Тимергалиевич. – Казань, 2005 – 40 с.

365. Guseva, E. V. Complexation of dirhodium(II) with *N*-functionalized calix[4]resorcinarenes / E. V. Guseva, T. M. Buslaeva, E. I. Grishin // *Rus. Chem. Bull.* – 2016. – V.65. – P. 2485–2493 [Гусева, Е. В. Комплексообразование диродия(II) с *N*-функционализированными каликс[4]резорцинами / Е. В. Гусева, Т. М. Бушлаева, Е. И. Гришин // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2016. – № 10. – С. 2485-2493].
366. Гусева, Е. В. Комплексы диродия(II) с каликс[4]резорцинами функционализированными по нижнему и верхнему ободу молекулы различными N-содержащими фрагментами / Е. В. Гусева, Д. Т. Каримова, В. К. Половняк, Г. В. Егоров, Е. Л. Гаврилова, Н. И. Шаталова, В. И. Морозов // *Вестник Казан. технолог. ун-та.* – 2009. – № 5. – С. 288-295.
367. Natkaniec, L. Electronic structure of rhodium(II) dimers of formula $[\text{Rh}_2\text{X}_2(\text{O}_2\text{CH})_2(\text{NH}=\text{CHCH}=\text{NH})_2]$ (X=halide) / L. Natkaniec, F. P. Pruchnik // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1994. – P. 3261-3266.
368. Kataoka, Y. Theoretical study of absorption spectrum of dirhodium tetracarboxylate complex $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ in aqueous solution revisited / Y. Kataoka, Y. Kitagawa, T. Saito, Y. Nakanishi, K. Sato, Y. Miyazaki // *Supramolecular Chemistry.* – 2011. – V. 23. – N. 3-4. – P. 329-336.
369. Martin, P. S. Polarized Electronic Absorption Spectra for Dirhodium(II) Tetraacetate Dihydrate / P. S. Martin, T. R. Webb, G. A. Robbins, J. G. Norman, H. J. Kolari // *Inorg. Chem.* – 1979. – V. 18. – P. 475-478.
370. Zhang, X. X. Sterically Demanding Diporphyrin Ligands and Rhodium(II) Porphyrin Bimetallo-radical Complexes / X. X. Zhang, B. B. Wayland // *Inorg. Chem.* – 2000. – V. 39. – N. 23. – P. 5318-5325.
371. Tunstall, L. M. Host-Guest Complexation. 48. Octol Building Blocks for Cavitands and Carcerands / J. A. Tucker, E. Dalcanale, J. Weiser, J. A. Bryant, J. C. Sherman, R. C. Helgeson, C. B. Knobler, D. J. Cram // *J. Org. Chem.* – 1989. – V. 54. – P. 1305-1312.
372. Fiedler, D. Selective molecular recognition, C–H bond activation, and catalysis in nanoscale reaction vessels / D. Fiedler, D. H. Leung, R. G. Bergman, K. N. Raymond // *Acc. Chem. Res.* – 2005. – V. 38. – P. 349-358.
373. Guseva, E. V. Reaction of Rhodium Trichloride and Dirhodium(II) Acetate with *trans*-4,4'-Bis(diethoxyphosphoryl)biphenyl-18-crown-6 / E. V. Guseva, A. A. Naumova, D. T. Karimova, A. V. Sokolova, E. L. Gavrilova, T. E. Busyгина // *Rus. J. Gen. Chem.* – 2012. – V. 82. – N. 1. – P. 1-8 [Гусева, Е.В. Взаимодействие трихлорида родия и ацетата диродия(II) с транс-4,4'-бис(диэтоксифосфорил)бифенил-18-краун-6 / Е. В. Гусева, А. А. Наумова, Д. Т. Каримова, А. В. Соколова, Е. Л. Гаврилова, Т. Е. Бусыгина // *Журн. общ. химии.* – 2012. – Т. 82. – № 1. – С. 3-10].
374. Атлас спектров растворителей / под ред. В.А. Коптюга. – Новосибирск : Новосиб. ин-т орг. хим., 1975. – 135 с.

375. Митряйкина, М.А. Синтез и свойства комплексных соединений родия(I) и родия(II) с бидентатными азот(III)-, фосфор(III)-органическими лигандами: дис... канд. хим. наук: 02.00.01 / Митряйкина Марина Анатольевна. – Казань, 1991. – 142 с.
376. Грачева, Е. В. Взаимодействие карбонильных кластеров родия с гетеробидентатными лигандами. Синтез и структурная характеристика кластеров $Rh_6(CO)_{15}((C_6H_5)_2PC_6H_4N(CH_3)_2)$ и $[Rh_6(CO)_{15}((C_6H_5)_2PC_6H_4NH(CH_3)_2)] [GaX_4]$ / Е. В. Грачева, Г. Линти // Журн. общ. химии. – 2000. – Т. 80. – № 3. – Р. 389-397.
377. Баулин, В. Е. Фосфорсодержащие поданды. Кислотные моноподанды с фосфинилфенильными концевыми группами / В. Е. Баулин, В. Х. Синдюкова, Е. Н. Цветков // Журн. общ. химии. – 1989. – Т. 59. – № 1. – Р. 62-67.
378. Юрченко, Э. Н. Об особенностях комплексообразования $Rh_2Cl_2(CO)_4$ с триалкилфосфитами в органических растворителях / Э. Н. Юрченко, Л. С. Грачева, Л. Я. Альт, Л. А. Павлюхина // Коорд. химия. – 1981. – Т. 7. – № 6. – С. 930-933.
379. Юрченко, Э. Н. Получение и свойства карбонилхлоридного комплекса родия(I) с триизопропилфосфитом / Э. Н. Юрченко, А. Д. Троицкая, Л. С. Грачева, Л. Я. Альт // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1975. – № 10. – С. 2153-2155.
380. Guseva, E. V. Complex Formation of Rhodium(II) Carboxylate with cis-Dinitrodibenzo-18-crown-6 and cis-Diaminodibenzo-18-crown-6 in Ethanol. / E.V. Guseva, D. T. Karimova // Rus. J. Gen. Chem. – 2008. – V. 78. – N. 1. – P. 146-147 [Гусева, Е. В. Исследование комплексообразования карбоксилата родия(II) с цис-динитродибензо-18-краун-6 и цис-диаминодибензо-18-краун-6 в этаноле / Е. В. Гусева, Д. Т. Каримова // Журн. общ. химии. – 2008. – Т. 78. – № 1. – С. 154-155].
381. Галимзянова, Л. Р. Комплексные соединения гидроксипроизводного динитробензофуросана. Ч. 1. Спектральные исследования комплексов на основе трихлорида родия и динатриевого комплекса 4,6-динитро-1-оксобенз[6,5-с]-2,1,3-оксадиазолдиола-5,7 / Л. Р. Галимзянова, **Е. В. Гусева** // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2013. – Т.16. – №10. – С. 16-20.
382. Галимзянова, Л.Р. Комплексные соединения гидроксипроизводного динитробензофуросана. Ч. 2. Взаимодействие трихлорида родия с динатриевым комплексом 4,6-динитро-1-оксобенз[6,5-с]-2,1,3-оксадиазолдиола-5,7 в водной среде / Л. Р. Галимзянова, **Е. В. Гусева** // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2013. – Т.16. – № 10. – С. 21-24.
383. Галимзянова, Л.Р. Комплексные соединения родия и платины с диоксидинитробензофуросаном: дис ... к-та хим. наук: 02.00.01 / Галимзянова Лилия Рафкатовна. – Казань, 2013. – 161 с.
384. Галимзянова, Л.Р. Изучение условий образования соединений платины и родия с динатриевым комплексом 4,6-динитро-1-оксобенз[6,5-с]-2,1,3-оксадиазолдиола-5,7 в воде / Л. Р.

Галимзянова, **Е. В. Гусева**, Р. Р. Назмутдинов, В. К. Половняк // Научно-технический вестник Поволжья. – 2013. – № 4. – С. 20-29.

385. Галимзянова, Л.Р. Изучение структуры родиевого комплекса диоксидинитробензофураксана по данным электронной спектроскопии и квантовохимического моделирования /Л.Р. Галимзянова, **Е.В. Гусева**, Т.Т. Зинкичева, А.М. Сайфутдинов, Р.Р. Назмутдинов //Вестник Казан. технолог. ун-та. – 2013. – Т. 16. – №14. – С.11-12, С. 13-16.

386. Галимзянова, Л.Р. Комплексные соединения гидроксипроизводного динитробензофураксана. Ч. 3. Взаимодействие трихлорида родия с динатриевым комплексом 4,6-динитро-1-оксобенз[6,5-с]-2,1,3-оксадиазолдиола-5,7 в водно-ацетоновой среде / Л. Р. Галимзянова, **Е.В. Гусева** // Вест. Казан. технолог. ун-та. – 2013. – Т. 16. – № 10. – С. 25-28.

387. Murata, S. Photochemistry of o-Nitrophenylazide in Matrices. The First Direct Spectroscopic Observation of o-Dinitrosobenzene / S. Murata, H. Tomioka // Chem. Lett. – 1992. – V.21. – N. 1. – P. 57-60.

388. Hacher, N. R. Benzofuroxan Photochemistry: Direct Observation of o-Dinitrosobenzene by Steady-State Spectroscopy. A New Photochromic Reaction /N. R. Hacher // J. Org. Chem. – 1991. – V. 56. – P. 5216-5217.

389. Dunkin, A. R. 1,2-Dinitrosobenzene in Argon Matrices at 14 K / A. R. Dunkin, M. A Lunch, A. J. Boulton, N. Henderson // J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1991. – V. 17. – P. 1178-1179.

390. Norris, W. P. 4,6-Dinitrobenzofuroxan / W. P. Norris, J. Osmundesen // J. Org. Chem. – 1965. – V. 30 – P. 2407-2409.

391. Козицына, И. Ю. Первый кристаллический комплекс палладия(II) с двухвалентным 3d-металлом PdCo(μ -OOCMe)₄(NCMe): синтез и строение / И. Ю. Козицына, С. Е. Нефедов, Н. В. Черкашина, В. Н. Икорский, М. Н. Варгафтик, И. И. Моисеев // Изв. АН, Сер. Хим. – 2005. – № 9. – С.2149-2152.

392. Pasinszki, T. Synthesis, Spectroscopy and Structure of the Parent Furoxan (HCNO)₂. / T. Pasinszki, B. Havasi, B. Hajgató, N. P. C. J. Westwood // J. Phys. Chem. A. – 2009. – N. 1. – P. 170-176.

393. Lur'e, B. A. Thermal Decomposition of 2,4-Dinitrobenzofuroxan and some of its compounds with metal hydroxides / B. A. Lur'e, V. P. Sinditskii, S. P. Smirnov // Comb. Explos. and Shoc. Waves. – 2003. – V. 39. – N. 5. – P. 534-543.

394. Boyer, N. E. The Infrared Absorption Spectra of Furoxans / N. E. Boyer, G. M. Czerniak, H. S. Gutowsky, H. R. Snyder // J. Am. Chem. Soc. – 1955. – V. 77. – P. 4238-4241.

395. Gaughran, R. J. Contribution to the Chemistry of Benzfuroxan and Benzfuran Derivatives /R. J. Gaughran, J. P. Picard, J. V. R. Kaufman // J. Am. Chem. Soc. – 1954. – V. 76. – С. 2233-2236.

396. Химия нитро- и нитрозогрупп. В 2 т., Т. 1 / Под ред. Г. Фойера. – Москва: Мир, 1972. – 536с.
397. Spear, R.J. Structure and Properties of the Potassium Hydroxide-Dinitrobenzofuroxan Adduct (KDNBF) and Related Explosive Salts /R.J. Spear, W.P. Norris // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 1983. – V. 8. – P. 85-88.
398. Harris, R. K. N-oxides and related compounds. Part XIX. Proton resonance spectra and the structure of benzofuroxan and its nitro-derivatives / R. K. Harris, A. P. Katritzky // *J. Chem. Soc.* – 1963. – № 1. – P. 197-203.
399. Галимзянова, Л. Р. Изучение структуры динатриевого комплекса 4,6-динитро-1-оксобенз[6,5-с]-2,1,3-оксадиазолдиола-5,7 методами масс-спектрометрии и ЯМР¹³С / Л. Р. Галимзянова, **Е. В. Гусева**, Б. З. Идиятуллин, Р. З. Мусин, Е. Н. Васютина, Л. М. Юсупова // *Вестник Казан. технолог. ун-та*. – 2013. – Т. 16. – № 10. – С. 7-11.
400. Дерендяев, Б. Г. Анализ органических веществ с использованием базы данных «масс-спектр - фрагментный состав соединения» / Б. Г. Дерендяев, В. Н. Пиотух-Пелецкий, К.С. Чмутина, С. А. Нехорошев // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2001. – Т. 9. – С. 405-416.
401. Hussain, M. S. Template reactions: axial-ligation and macrocyclization of alpha-furilglyoximates and alpha-aminodioximates of cobalt(III) and rhodium(III) / M. S. Hussain, H.M. Al-Mohdhar, A. R. Al-Arfaj // *J. Coord. Chem.* – 1988. – V. 8. – P. 339-349.
402. El-Faer, M. Z. Macrocyclization of transition metal of alpha-furilglyoxime and benzilglyoxime / M. Z. El-Faer, A. Khan, M. S. Hussain // *J. Coord. Chem.* – 1987. – V.16. – P. 81-87.
403. Takakis, I. M. Mass Spectra of the 1,2-Alkylenedioxy-substituted and Related Benzofurazans and Benzofuroxans: Differentiation Between Linear and Angular Isomers / I. M. Takakis, G. G. Tsantali, G. W. Haas, D. Giblin, M. L. Gross // *J. Mass Spectrom.* – 1999. – V. 34. – P. 1137-1153.
404. Bhasu, V. C. J. Rapid mass spectrometric analysis of fragment of trinitrotoluene, picric acid and tetryl generated by laser irradiation / V. C. J. Bhasu, C. M. Munavar, J. Housden // *J. Mater. Sci.* – 1991. – V. 26. – P. 2199-2207.
405. Guseva, E. V. Complexes of Rhodium and Platinum with 4,6-dinitro-5,7-dihydroxybenzo[1,2-с][1,2,5]oxadiazole 1-oxide / E. V. Guseva, T. M. Buslaeva // *Inorg. Chim. Acta.* – 2017. – V. 455. – P. 455-464.
406. Галимзянова, Л. Р. Комплексное соединение гидроксипроизводного динитробензофуросана с платиной(II) / Л. Р. Галимзянова, **Е. В. Гусева** // *Вестник Казан. технол. ун-та*. – 2013. – № 10. – С. 12-15.
407. Guseva, E. V. Synthesis and study of the formation conditions of complex compounds on the basis of platinum tetrachloride and disodium complex 4,6- dinitro -1- oxobenz -[6,5-с]-2,1,3-

- oxadiazole-5,7 / E. V. Guseva, L. R. Galimzyanova, A. M. Saifutdinov, T. E. Busygina, L. M. Yusupova // *Butlerov Commun.* – 2011. – V.27. – N. 15. – P. 12-20.
408. Галимзянова, Л.Р. Изучение структуры платинового комплекса диоксинитро-бензофуроксана по данным электронной спектроскопии и квантово-химического моделирования / Л. Р. Галимзянова, Р. Р. Назмутдинов, **Е. В. Гусева**, А. М. Сайфутдинов, Т. Т. Зинкичева // *Вестник Казан. технол. ун-та.* – 2013. – Т. 16 – № 14. – С. 7-8, С. 9-10, С. 16-18, С. 19-21.
409. Mahule, S. R. Macrocycles of axially chiral and racemic *N*-heterocyclic carbene silver(I), gold(I) and palladium(II) complexes: synthesis, characterization and computational structures / S. R. Mahule // *Current science.* – 2020. – V. 118. – N.7. – P. 1035-1041
410. Guseva, E. V. Comparative assessment of the composition and properties of rhodium and platinum compounds with P(III)-derivatives of calix[4]resorcins [Электронный ресурс] / E. V. Guseva, E. V. Fesik // *Chemical Safety Science.* – 2024. – V.8. – N. 2. – P. 78-110. – <https://doi.org/10.25514/CHS.2024.2.27006>. – Режим доступа: <https://chemsafety.ru/index.php/chemsafety/article/view/302/281>
411. Guseva, E. V. Structural features of supramolecular diphenylphosphine-containing peroxodichloro complex Rh(III) as a determining factor of catalytic activity / E. V. Guseva, E. V. Fesik // *Chemical Safety Science.* – 2024. – V. 8. – N. 2. – P. 111-127. – <https://doi.org/10.25514/CHS.2024.2.27007> – Режим доступа: <https://chemsafety.ru/index.php/chemsafety/article/view/314/282>
412. Фесик, Е. В. Сравнительная оценка состава продуктов взаимодействия $[Rh_2(AsO)_4 \cdot 2H_2O]$ с P(III)-производным каликс[4]резорцина в органических средах (этанол, ацетон) и исследование бактерицидных свойств в процессах биodeградации нефти / Е. В. Фесик, **Е. В. Гусева** // *Успехи в химии и химической технологии.* – 2023. – Т.37. – В. 17 – С.115-120.
413. Guseva, E. V. Complexation of Rhodium and Platinum with P-Functionalized Calix[4]resorcins / E. V. Guseva, T. M. Buslaeva, V. K. Polovnyak // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2015. – V.60. – N.7. – P. 823-831 [Гусева, Е.В. Комплексообразование родия и платины с P-функционализированными каликс[4]резорцинами / Е.В. Гусева, Т.М. Буслаева, В.К. Половняк // *Журн. неорган. химии.* – 2015. – Т. 60. – № 7.– С. 908-916].
414. Гусева, Е. В. Взаимодействие $PtCl_4$ с различными P-функционализированными каликс[4]резорцинами / Е. В. Гусева, А. В. Потапова // *Вестник Казан. технолог. ун-та.* – 2013. – Т. 16. – № 11. – С. 15-21.
415. Гусева, Е. В. Взаимодействие $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ с различными P-функционализированными каликс[4]резорцинами / Е. В. Гусева, А. В. Потапова // *Вест. Казан. технол. ун-та.* – 2013. – Т. 16. – № 13. – С. 21-27.

416. Гусева, Е. В. Взаимодействие $\text{Rh}_2(\text{OOCCH}_3)_4$ с различными Р-функционализированными каликс[4]резорцинами / Е. В. Гусева, А. В. Потапова / Вест. Казан. технол. ун-та. – 2013. – Т. 16. – № 11. – С. 7-14.
417. Потапова, А. В. Синтез и свойства комплексов Rh(II, III) с фосфорсодержащими каликс[4]резорцинами : дис... канд. хим. наук: 02.00.01 / Потапова Альбина Валерьевна. – Казань, 2013. – 149 с.
418. Anderson, J. E. Electroreduction of the Dioxygen Adduct of Rhodium Tetraphenylporphyrin (TPP)Rh(0₂) / J. E. Anderson, C. L. Yao, K. M. Kadish // Inorg. Chem. – 1986. – V. 25. – N. 18. – P. 3224-3228.
419. Пудовик, А. Н. Реакции и методы исследования органических соединений / А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, Э. А. Ишмаева. – Москва : Химия, 1973. – С. 5.
420. Красильникова, Е. А. Синтез амидофосфониевых солей реакцией арилгалогенидов с амидами кислот Р(III) в присутствии солей Ni (II) / Е. А. Красильникова, В. В. Сентемов, Е. Л. Гаврилова // Журн. общ. химии. – 1993. – Т. 63. – № 4. – С. 848-851.
421. Reimann, E. Large scale preparation of 2,4-dihydroxybenzaldehyde using a variation of the Vilsmeierhaack reaction and isolated intermediates / E. Reimann / Chem. Ber. – 1969. – V. 102. – P. 2881-2888.
422. Pregosin, P. S. ³¹P and ¹³C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes / P.S. Pregosin, R.W. Kunz // NMR Basic Principles and Progress. – Berlin–Heidelberg: Springer, 1979. – V.16. – 155 p.
423. Guseva, E. V. Catalytic Activity of Supramolecular Dimethylamine- and Diphenylphosphine-Containing Rh^{III} Peroxodichloro-Complexes on the Example of Studying the Kinetics of Homogeneous Dehydrogenation of Formic Acid / E. V. Guseva, E. V. Fesik, A. V. Potapova // Macroheterocycles. – 2022 – V.15. – N.3 – P.195-203.
424. Guseva, E. V. Homogeneous Decomposition of Formic Acid in the Presence of Supramolecular Complexes of Rodium(III) and Diodium(II) / E. V. Guseva, E. V. Fesik, A. V. Potapova // Сборник тезисов «XXIX Международная Чугаевская конференция по координационной химии», ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия. – 2025 г. (23–27 июня). – С. 355.
425. Guseva, E. V. Simulation of the mechanism of the reaction of homogeneous dehydrogenation of formic acid in the presence of a complex compound Rh(III) with P-functionalized calix[4]resorcine [Электронный ресурс] / E. V. Guseva, A. V. Potapova // Polish J. Science. – 2019. – V.1. – N. 14. – P. 12-19. – Режим доступа: <https://www.poljs.com/ru/arhiv/>
426. Гусева, Е. В. Комплексно-радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии тетра{пероксодихлорфосфинродий(III)}каликс[4]резорцина / Е. В. Гусева, А. В. Потапова // Тенденции развития науки и образования. – 2019. – № 49. – Ч. 12. – С. 38-42.

427. Guseva, E. V. Kinetics of Homogeneous Dehydrogenation of Formic Acid in the Presence of Supramolecular Rhodium(III) Complex with P-Functionalized Calix[4]resorcine / E. V. Guseva, A. V. Sokolova, A. M. Saifutdinov, A. A. Naumova, V. K. Polovnyak // *Rus. J. Gen. Chem.* – 2012. – V. 82. – N. 5. – P. 827-834 [Гусева, Е. В. Кинетика гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты в присутствии супрамолекулярного комплекса родия(III) с Р-функционализированным каликс[4]резорцином / Е. В. Гусева, А. В. Соколова, А. М. Сайфутдинов, А. А. Наумова, В. К. Половняк // *Журн. общ. химии.* – 2012. – Т.82. – № 5. – С. 719-726].
428. Гусева, Е. В. Гомогенное дегидрирование муравьиной кислоты комплексным соединением родия(III) с Р-функционализированным каликс[4]резорцином. Ч.1. Агрегационные и каталитические свойства / Е. В. Гусева, А. В. Потапова, А. М. Сайфутдинов, Е. И. Гришин // *Вестник Казан. технол. ун-та.* – 2011. – Т. 14. – № 6. – С. 16-23.
429. Гусева, Е. В. Гомогенное дегидрирование муравьиной кислоты комплексным соединением родия(III) с Р-функционализированным каликс[4]резорцином. Ч.2. Квантовохимическое моделирование механизма реакции / Е. В. Гусева, А. В. Потапова, А. М. Сайфутдинов, Е. И. Гришин // *Вестник Казан. технол. ун-та.* – 2011. – Т. 14. – № 6. – С. 290-296.
430. Гусева, Е. В. Влияние супрамолекулярного комплекса родия(III) с Р-функционализированным каликс[4]резорцином на кинетические особенности комплексо-радикальной полимеризации метилметакрилата и винилацетата / Е. В. Гусева, В. К. Половняк, А. В. Потапова // *Научно-технический вестник Поволжья.* – 2011. – № 6. – С. 60-67.
431. Потапова, А. В. Влияние супрамолекулярного комплекса родия(III) с Р-функционализированным каликс[4]резорцином на кинетические особенности комплексо-радикальной полимеризации метилметакрилата / А. В. Потапова, Е. В. Гусева, А. М. Сайфутдинов // *Вестник Казан. технол. ун-та.* – 2011. – Т. 14. – № 3. – С. 51-57.
432. Guseva, E. V. Evaluation of bactericidal and antioxidant properties of functionalized calix[4]resorcinols and of rhodium complexes based on them [Электронный ресурс] / E. V. Guseva, T. V. Sakhno, A. R. Kutlakhmetova, E. V. Fesik / *Chemical Safety Science.* – 2022. – V. 6. – N. 1. – P. 106-131. – <https://doi.org/10.25514/CHS.2022.1.21007> – Режим доступа; <https://chemsafety.ru/index.php/chemsafety/article/view/220/207>
433. Гусева, Е. В. Сравнительная характеристика бактерицидных свойств дифенилфосфинсодержащего каликс[4]резорцина и комплекса родия на его основе в процессах биodeградации нефти / Е. В. Гусева, А. Р. Кутлахметова, Т. В. Сахно // *Сборник тезисов Всероссийской научной конференции с международным участием «Инновационные технологии защиты окружающей среды в современном мире», Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия.* – 2021 г. (18–19 марта). – С. 1817-1822.

434. Guseva, E. V. Chemical-biological modeling of bactericidal, antioxidant and inhibitory activity of hydroxyethoxy derivative calix[4]resorcine and of rhodium (III) complex based on it in the processes of biodegradation of oil [Электронный ресурс] / E. V. Guseva, A. R. Kutlahmetova // Polish J. Science. – 2019. – V. 1. – N. 15. – P. 16-23. – Режим доступа: <https://www.poljs.com/ru/arhiv/>
435. Гусева, Е. В. Гидроксиэтокси-и аминопроизводные каликс[4]резорцинов и их комплексы с ионами родия в процессах биодegradации нефти сульфатвосстанавливающими бактериями рода *Desulfobacter* / Е. В. Гусева, А. Р. Кутлахметова // Проблемы и вопросы современной науки. – 2019 (июнь). – № 2(3). – Ч. 2. – С. 49-53.
436. Guseva, E. V. The study of the effect of concentrations of calix[4]resorcines and of rhodium complexes based on them on the processes of oil biodegradation / E. V. Guseva, A.R. Kutlahmetova // Materials of the International Conference «Scientific research of the SCO countries: synergy and integration»: part 3, Beijing, China. – 2019 year (April 9). – P. 137-144.
437. Кутлахметова, А. Р. Свойства N-функционализированных каликстрезорцинов / А. Р. Кутлахметова, **Е. В. Гусева** // Вестник технол. ун-та. – 2015. – Т. 18. – № 23. – С. 7-9.
438. Гусева, Е. В. Свойства Р-функционализированных каликс[4]резорцинов. Ч. 1. Агрегационные свойства / Е. В. Гусева, А. Р. Кутлахметова // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2014. – Т. 17. – № 20. – С. 7-9.
439. Гусева, Е. В. Свойства Р-функционализированных каликс[4]резорцинов. Ч. 2. Исследование влияния концентраций Р-функционализированных каликс[4]резорцинов на процесс биодegradации нефти культурой *Desulfobacter* / Е. В. Гусева, А. Р. Кутлахметова, Т. В. Сахно // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2014. – Т. 17. – № 20. – С. 14-17.
440. Гусева, Е. В. Антиоксидантные свойства 18-КРАУН-6 в присутствии культуры *Desulfobakter* / Е. В. Гусева, А. Р. Кутлахметова, Т. В. Сахно // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2014. – Т.17. – № 21. – С. 316-317.
441. Гусева, Е. В. Прогнозирование биологической активности комплексов родия на основе диоксидинитробензофураксана / Е. В. Гусева, А. В. Ситало, Л. Р. Галимзянова // Вестник технол. ун-та. – 2015. – Т. 18. – № 10. – С. 17-18.
442. Гусева, Е. В. Прогноз спектра фармакологической активности комплекса платины(II) с диоксидинитробензофураксаном / Е. В. Гусева, А. В. Ситало, Л. Р. Галимзянова, Л. М. Юсупова // Вестник технол. ун-та. – 2015. – Т. 18. – № 10. – С. 29-31.
443. Юсупова, Л. М. Синтез нового лекарственного средства на основе платинового комплекса 4,6-динитро-5,7-диоксибензофураксана / Л. М. Юсупова, **Е. В. Гусева**, И. Ф. Фаляхов, Р. З. Гильманов, Е. А. Васютина // Клиническая Фармакология и Терапия. – 2010. – Т. 19. – № 6. – С. 270-271.

444. Денисов, Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций / Е. Т. Денисов. – Москва: Высшая Школа, 1988. – 391 с.
445. Hagen, J. Industrial catalysis: practical approach: second edition / J. Hagen. – Weinheim: Wiley-VCH, 1999. – 520 p.
446. Тарутина, Л. И. Спектральный анализ полимеров / Л. И. Тарутина, Ф. О. Позднякова – Ленинград : Химия, 1986. – 248 с.
447. Guseva, E. B. Aggregation properties of p- and n-functionalized calix[4]resorcine in water/oil emulsion in the presence of sulfate reducing desulfobacter bacteria [Электронный ресурс] / E. B. Guseva, M. R. Ziganshina, D. R. Isakov, V. A. Mendelson // International Journal of Materials Science and Applications. – 2020. – V. 905. – B.012033. – Режим доступа: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/905/1/012033/pdf>
448. Гусева, Е. В. 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6: сравнительная характеристика бактерицидных и антиоксидантных свойств / Е. В. Гусева, Е. В. Фесик // Успехи в химии и химической технологии. – 2025. – Т. 39. – В. 1. – С. 54-57.
449. Гусева, Е. В. Краунсодержащий хлороплатиновый комплекс и бактерицидная активность / Е. В. Гусева, Е. В. Фесик, // Успехи в химии и химической технологии. – 2025. – Т. 39. – В. 1. – С. 51-53.

Приложение А

Примеры физико-химических характеристик синтезированных соединений

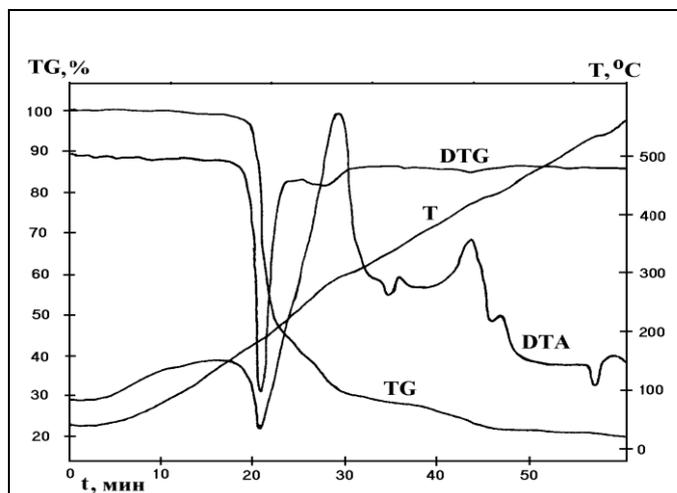


Рисунок А.1 – Дериватограмма соединения 9

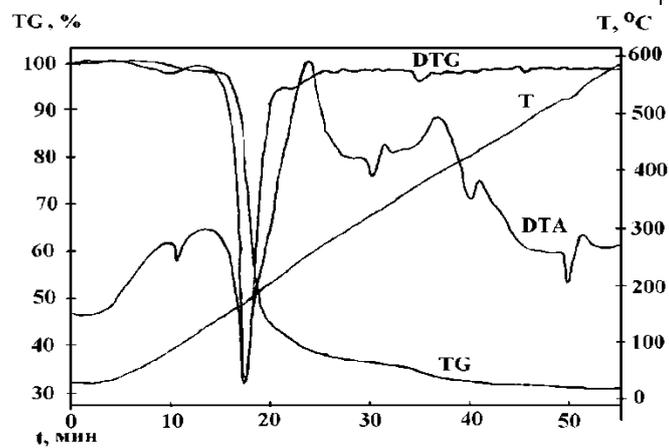


Рисунок А.2 – Дериватограмма соединения 10

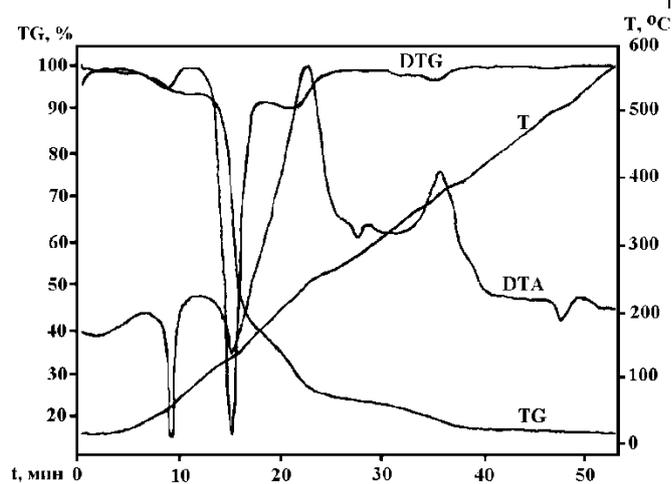


Рисунок А.3 – Дериватограмма соединения 11

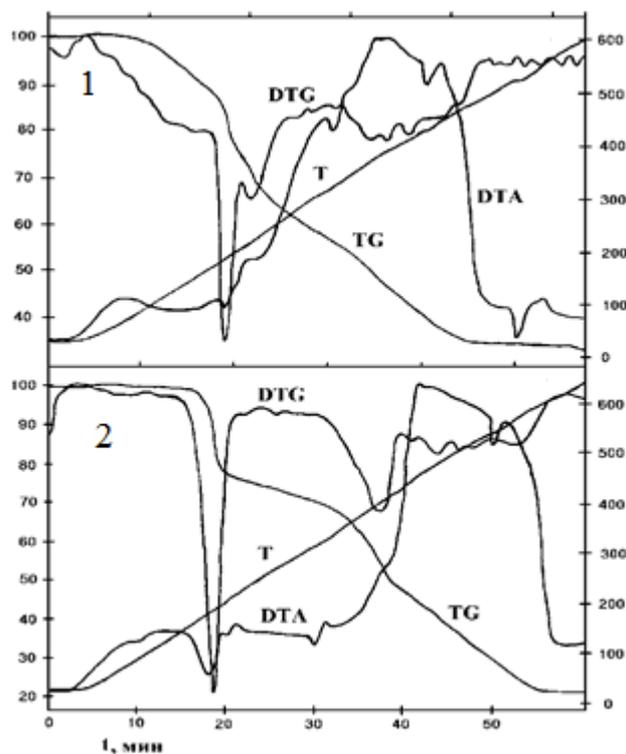


Рисунок А.4 – Дериватограмма соединений 12 (1), 13 (2)

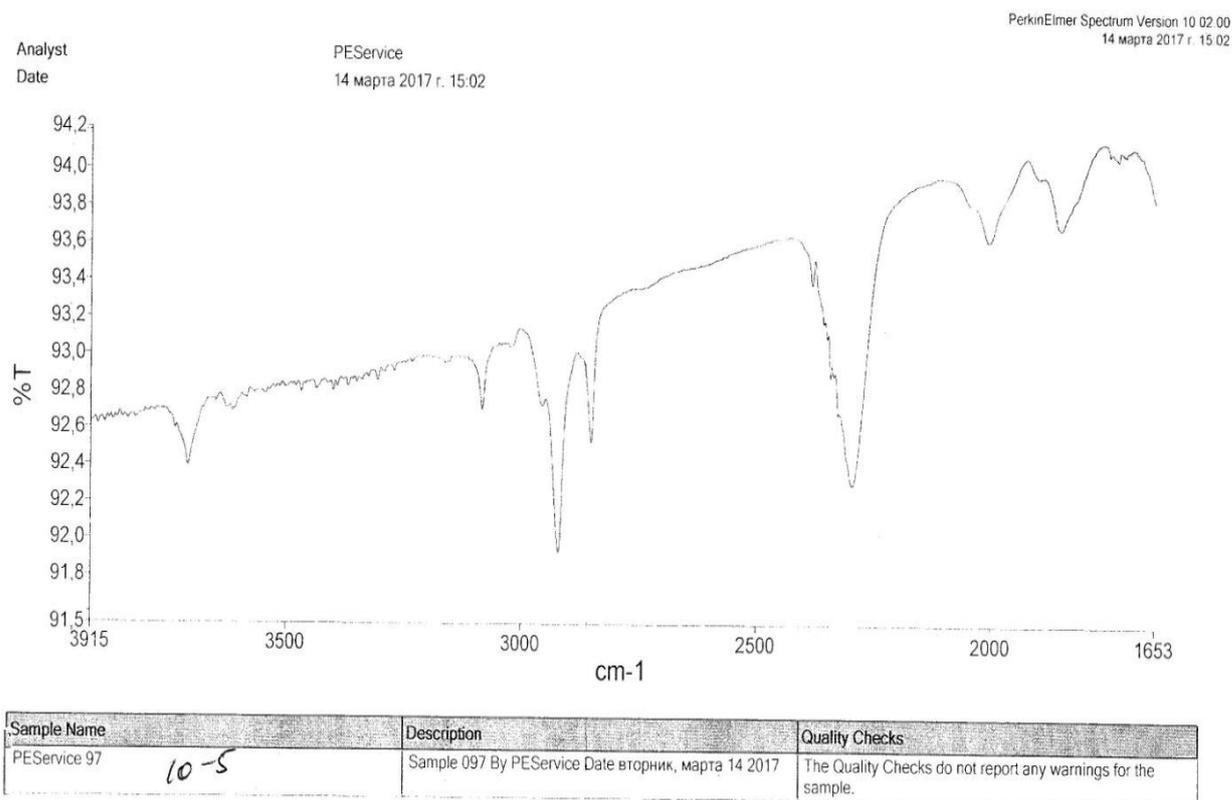


Рисунок А.5 – ИКС соединения **K[4]P30** ($C_{K[4]P30} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ в CCl_4)

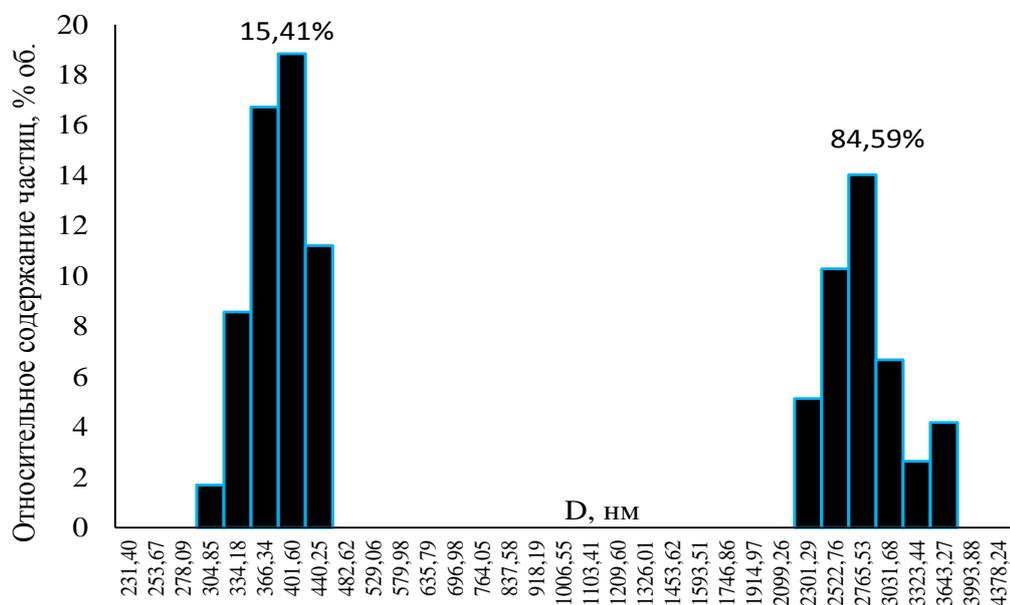
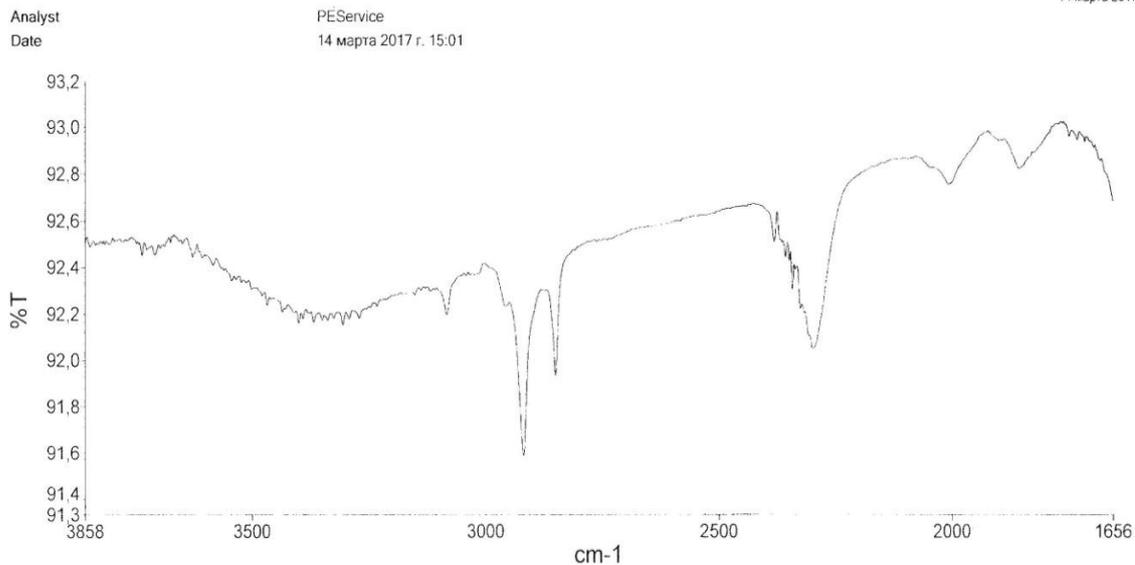


Рисунок А.6 – Гистограмма распределения частиц по размерам ($C_{K[4]P30} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ в CCl_4)



Sample Name	Description	Quality Checks
PEService 95 <i>0.25 · 10⁻³</i>	Sample 095 By PE-Service Date вторник, марта 14 2017	The Quality Checks give rise to a Negative Bands warning for the sample.

Рисунок А.7 – ИКС соединения **K[4]P30** ($C_{K[4]P30} = 0.25 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ в CCl_4)

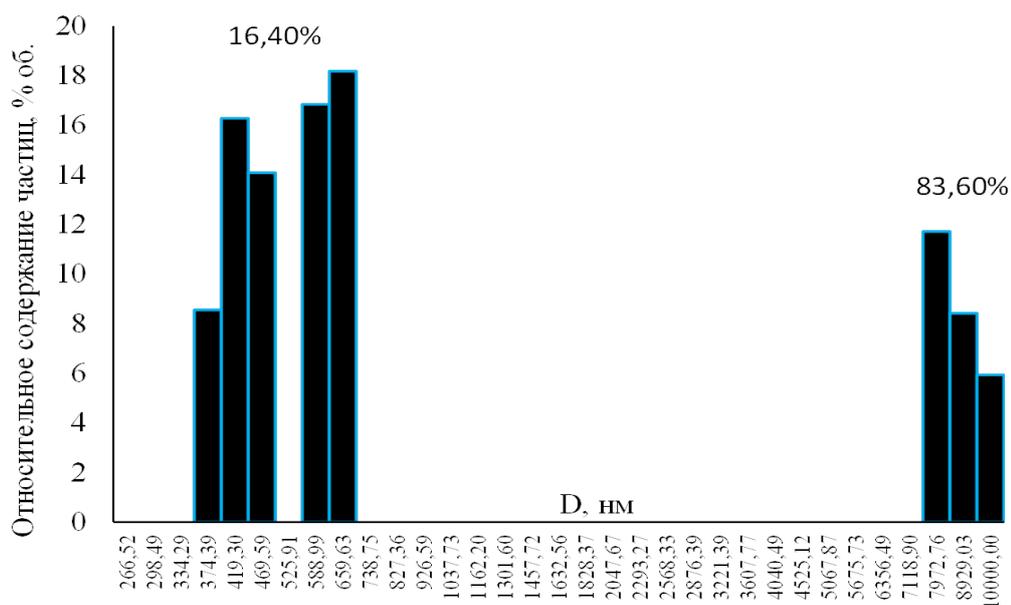


Рисунок А.8 – Гистограммы распределения частиц по размерам ($C_{K[4]P30} = 0.25 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ в CCl_4)

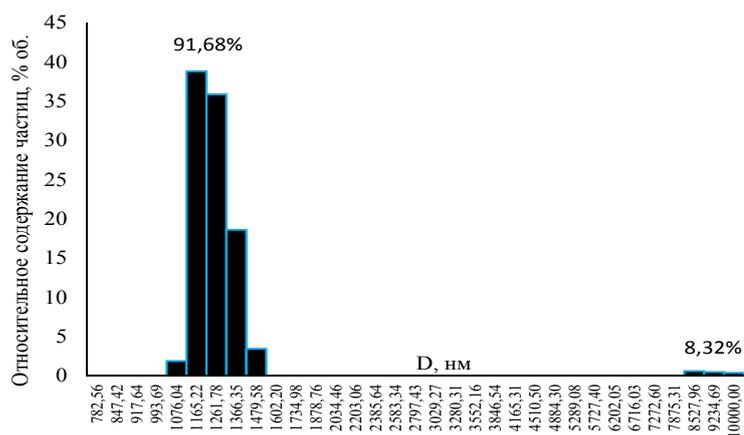


Рисунок А.9 – Гистограмма распределения частиц по размерам ($C_{K14}P_{30} = 1 \cdot 10^{-4}$ М в CCl_4)

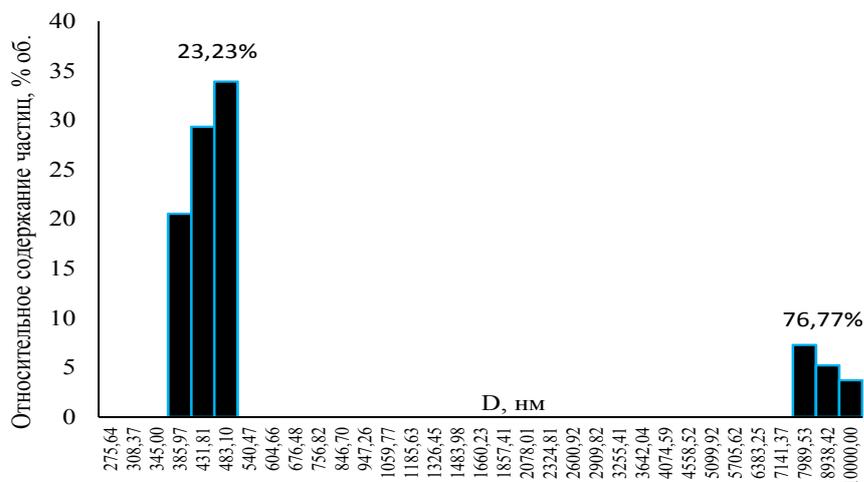


Рисунок А.10 – Гистограмма распределения частиц по размерам ($C_{K14}P_{30} = 0.25 \cdot 10^{-4}$ М в CCl_4)

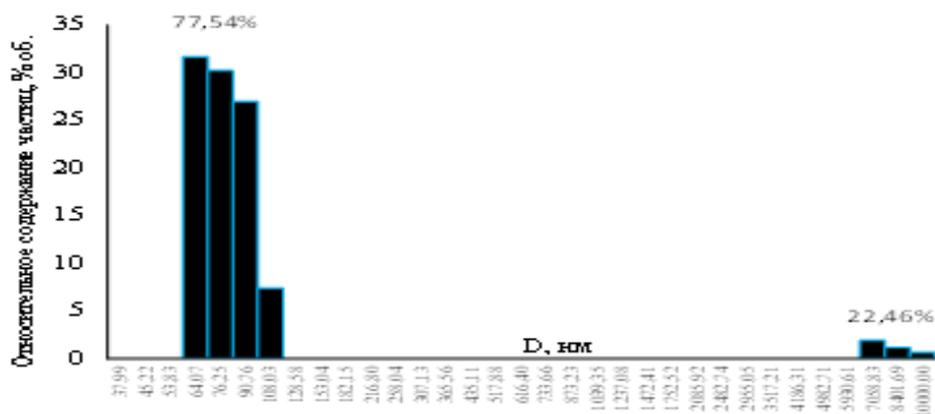


Рисунок А.11. – Гистограмма распределения частиц по размерам ($C_{K14}P_{30} = 1 \cdot 10^{-5}$ М в Me_2CO)

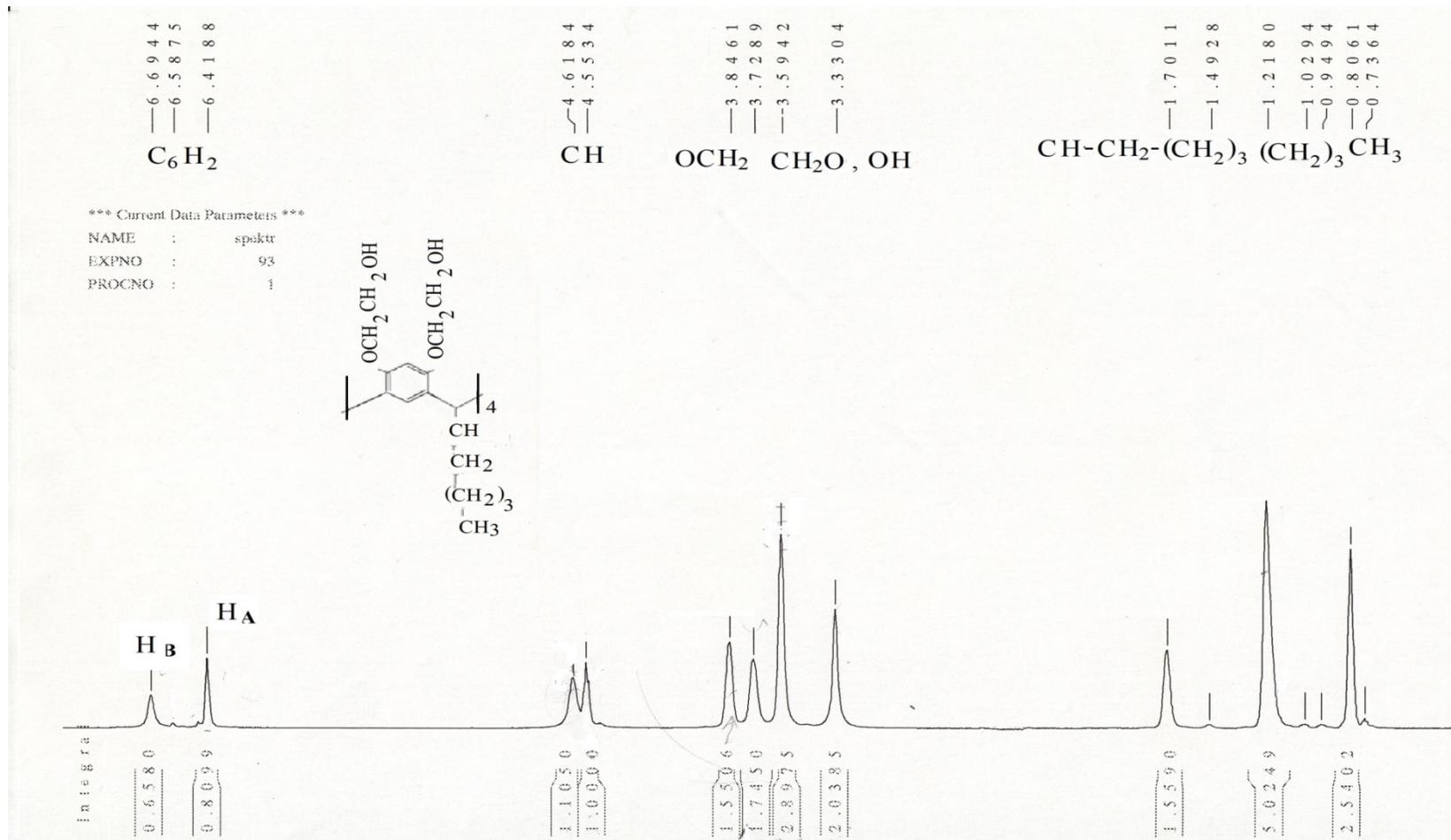


Рисунок А.12. – Спектр ЯМР¹H лиганда **K[4]P30** (ДМСО-d₆)

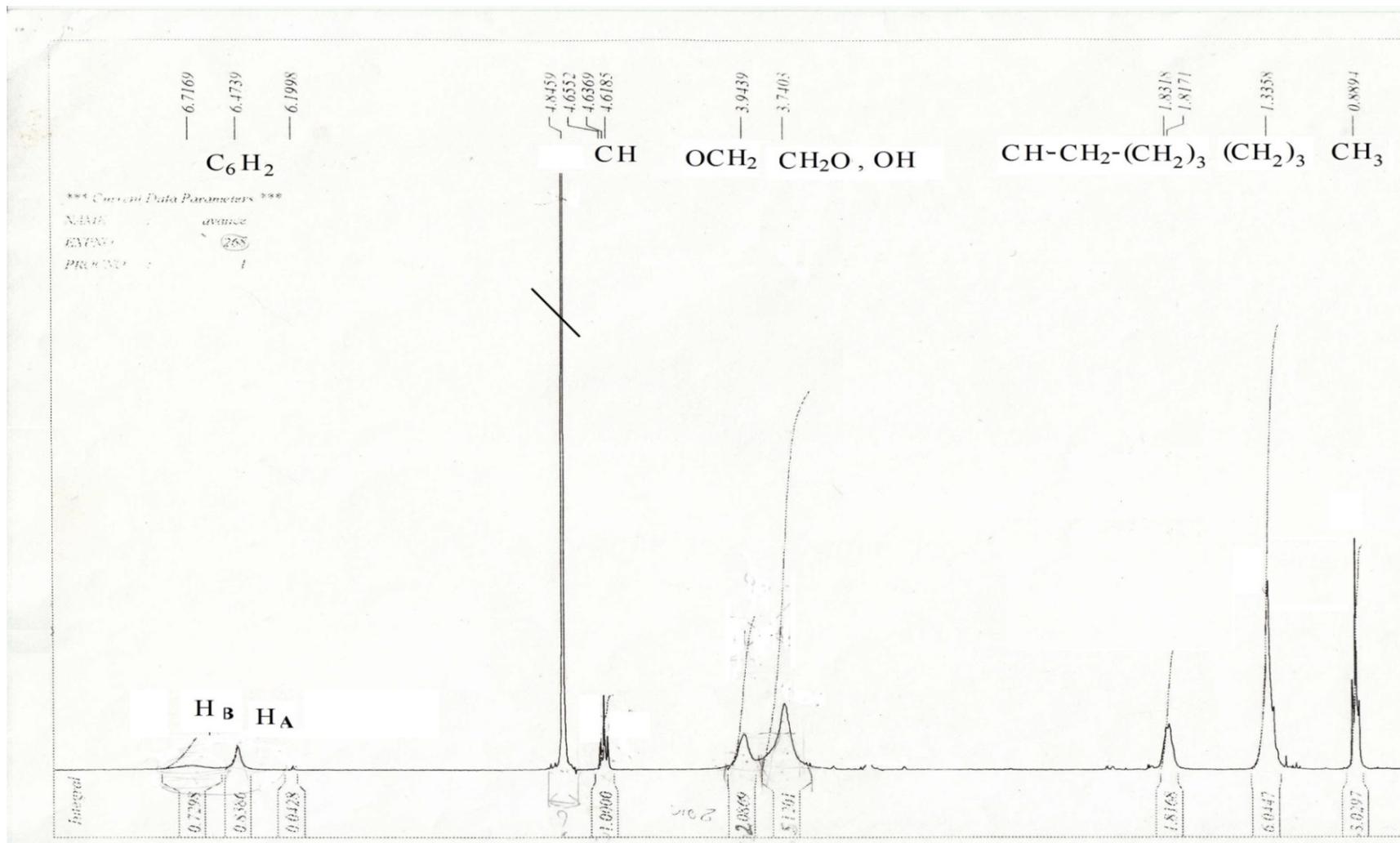


Рисунок А.13. – Спектр ЯМР¹H соединения **14** (MeOH, ДМСО-d₆)

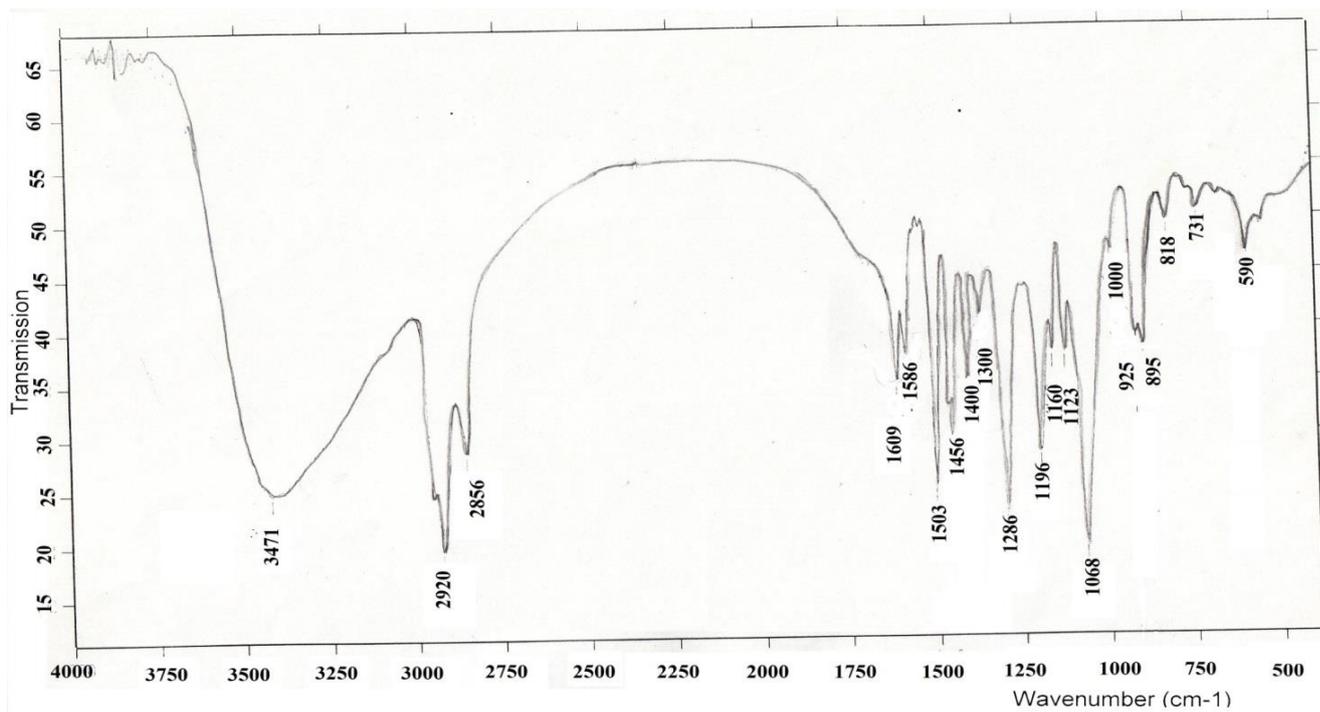


Рисунок А.14. – ИКС соединения **14** (4000-450 cm^{-1} , осуш. ваз. масло)

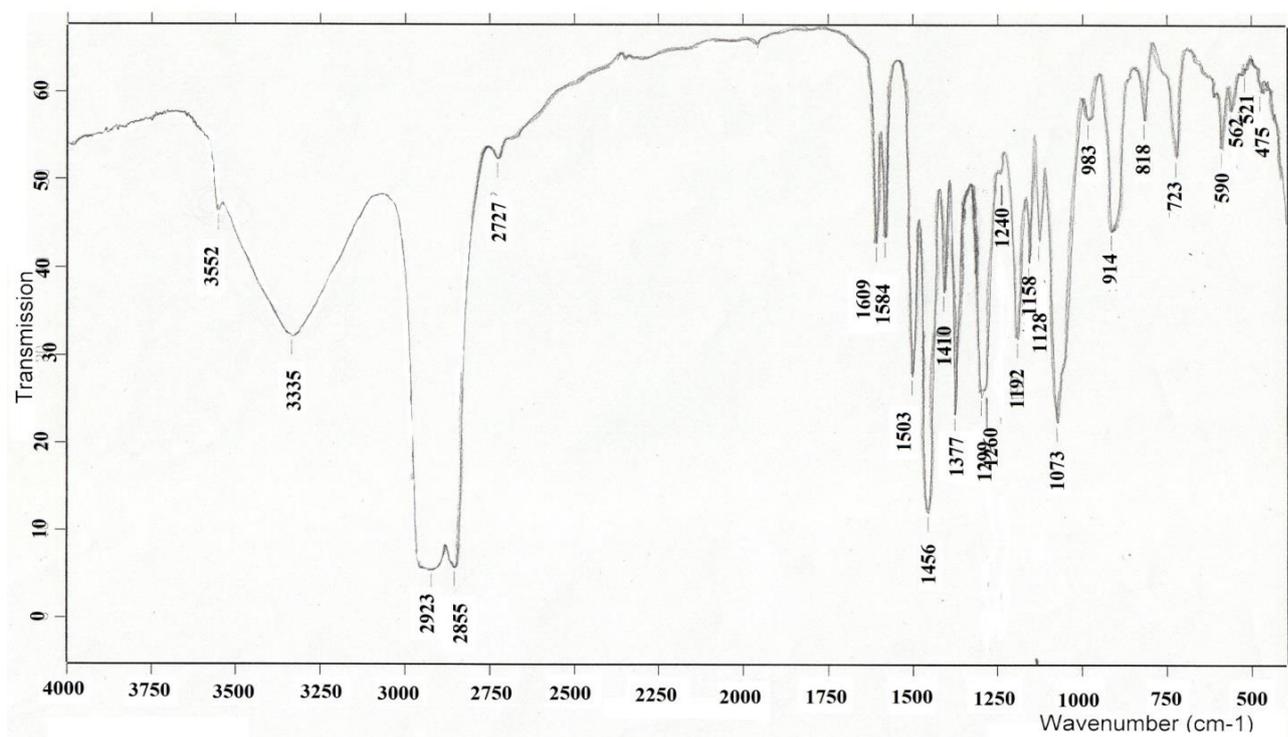


Рисунок А.15. – ИКС соединения **K[4]P30** (4000-450 cm^{-1} , осуш. ваз. масло)

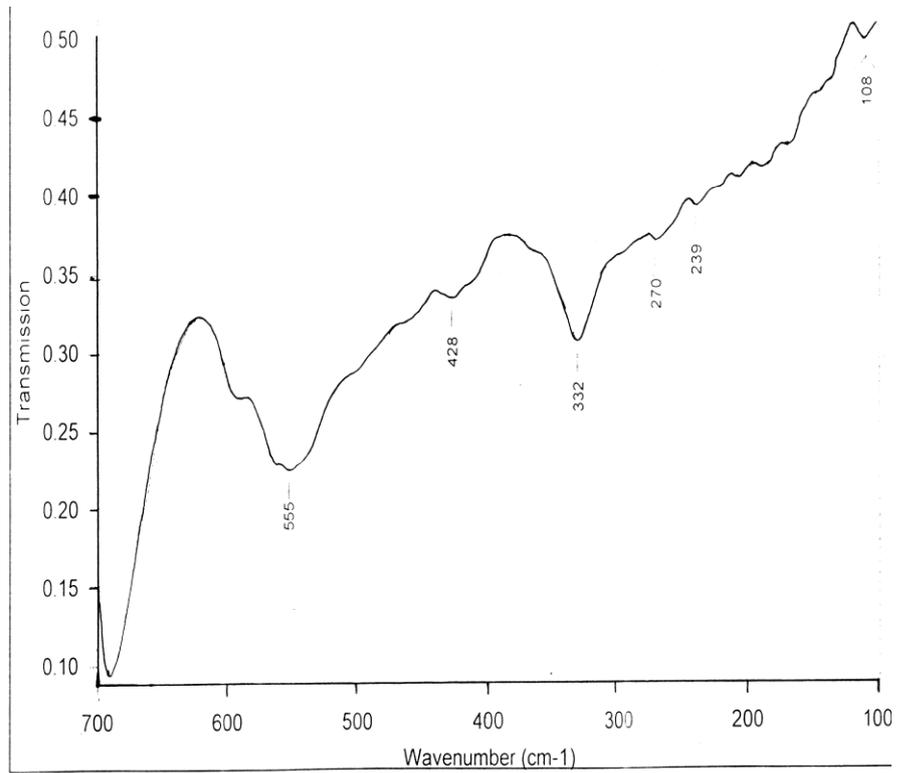


Рисунок А.16. – ИКС соединения **14** (500-100 см⁻¹, осуш. ваз. масло)

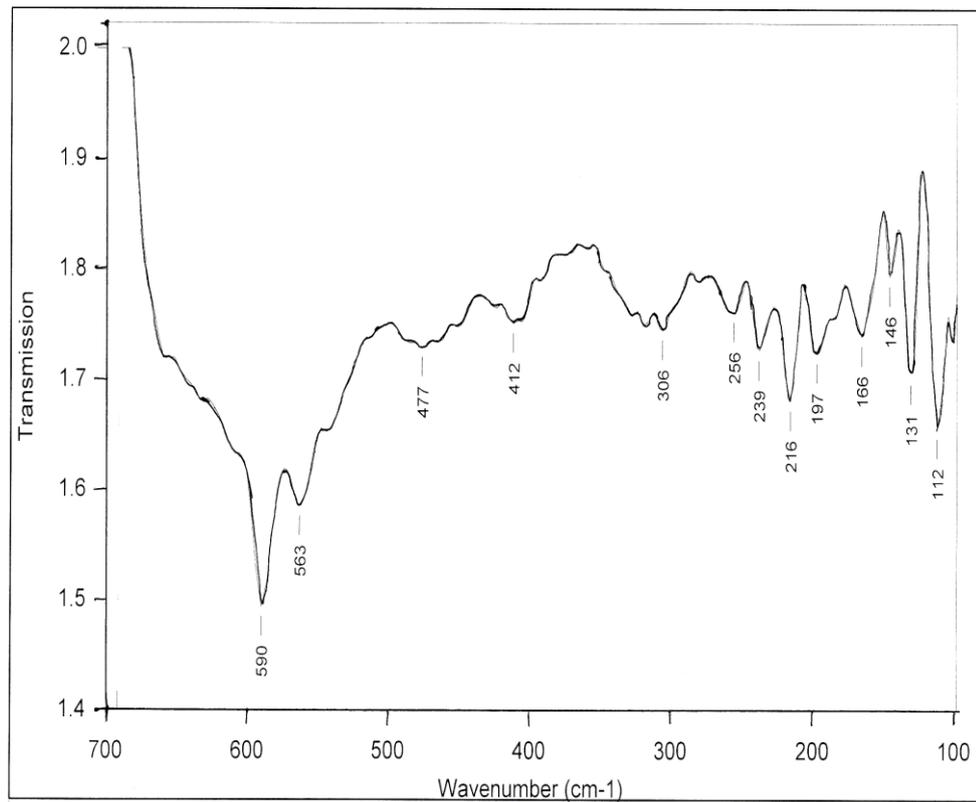


Рисунок А.17. – ИКС соединения **K[4]P30** (600-100 см⁻¹, осуш. ваз. масло)

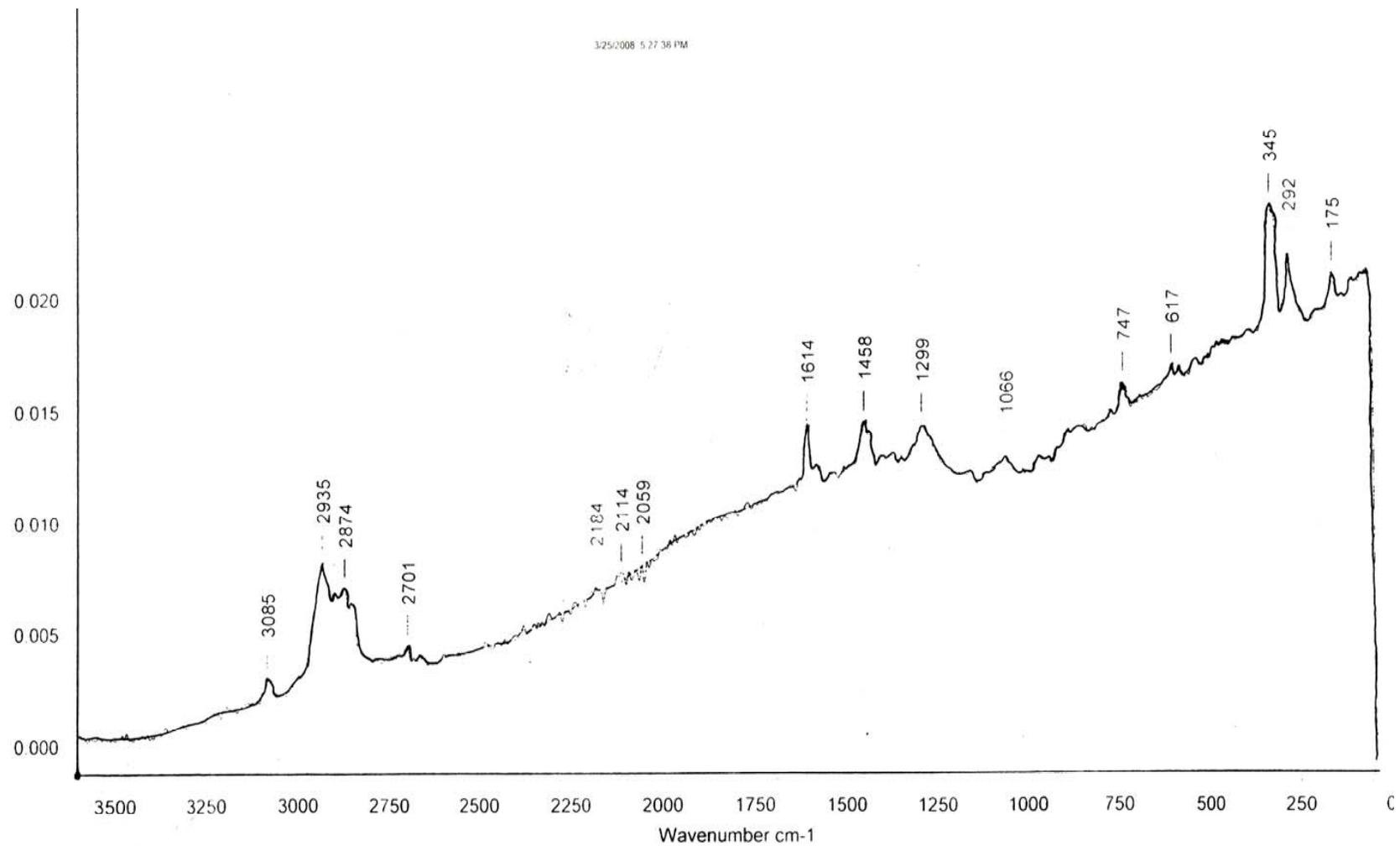


Рисунок А.18. – СКР соединения **14** (алюминиевый тигель)

2/12/2009 6:39:46 PM

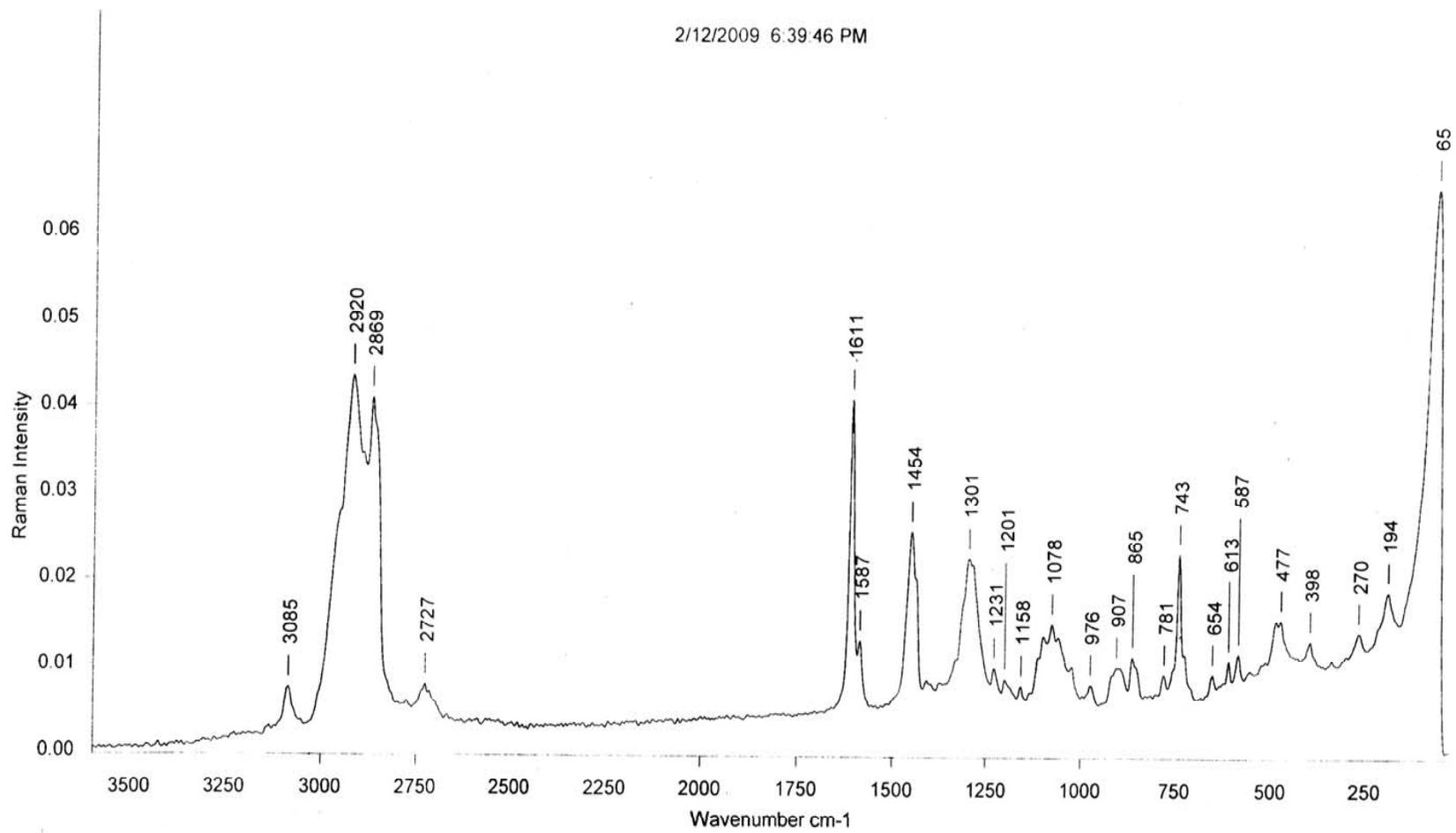


Рисунок А.19. – СКР соединения **K[4]P30** (алюминиевый тигель)

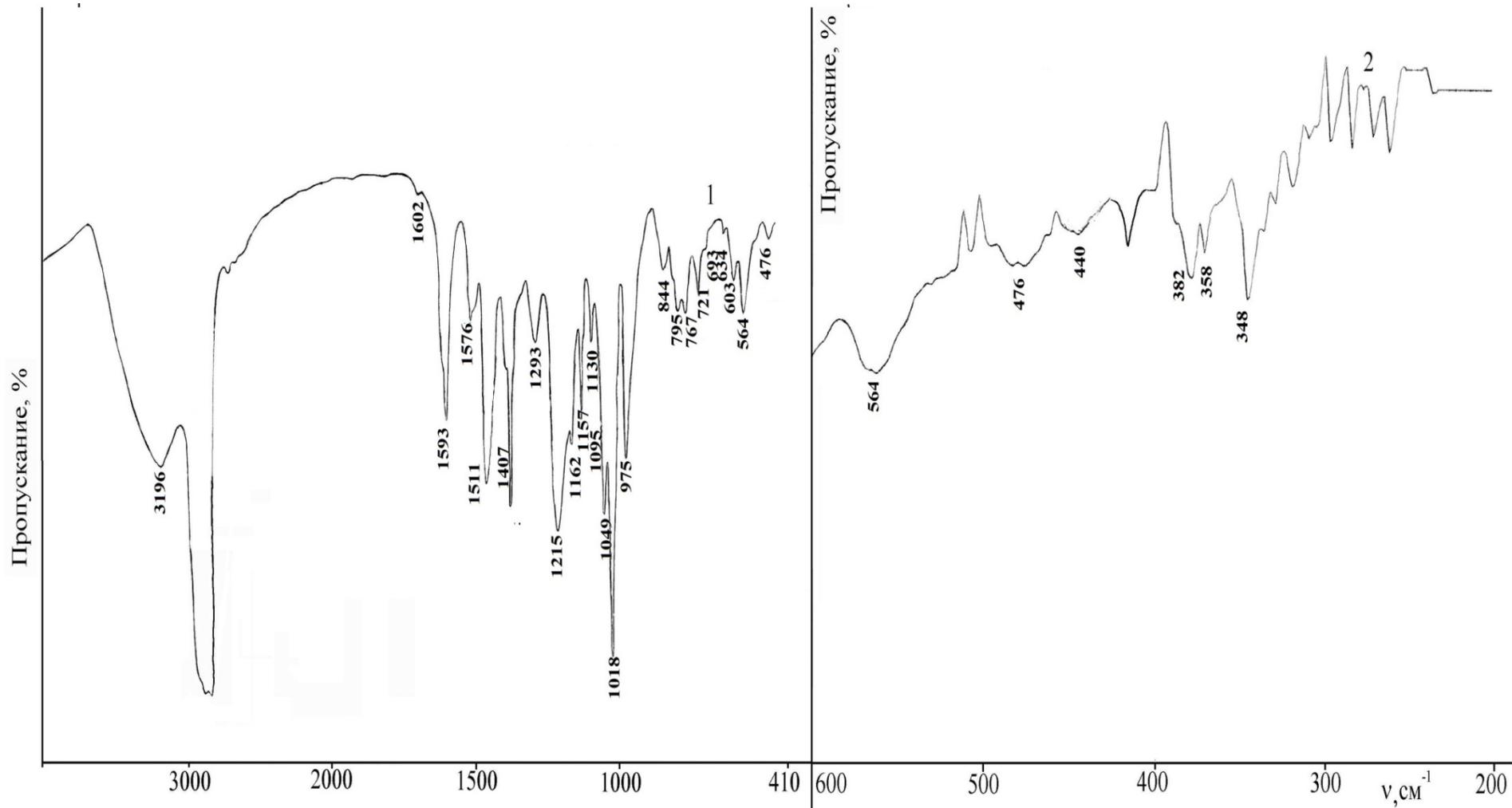


Рисунок А.20. – ИКС соединения **K{4}P31** (4000-200 см⁻¹, осуш.. ваз. масло)

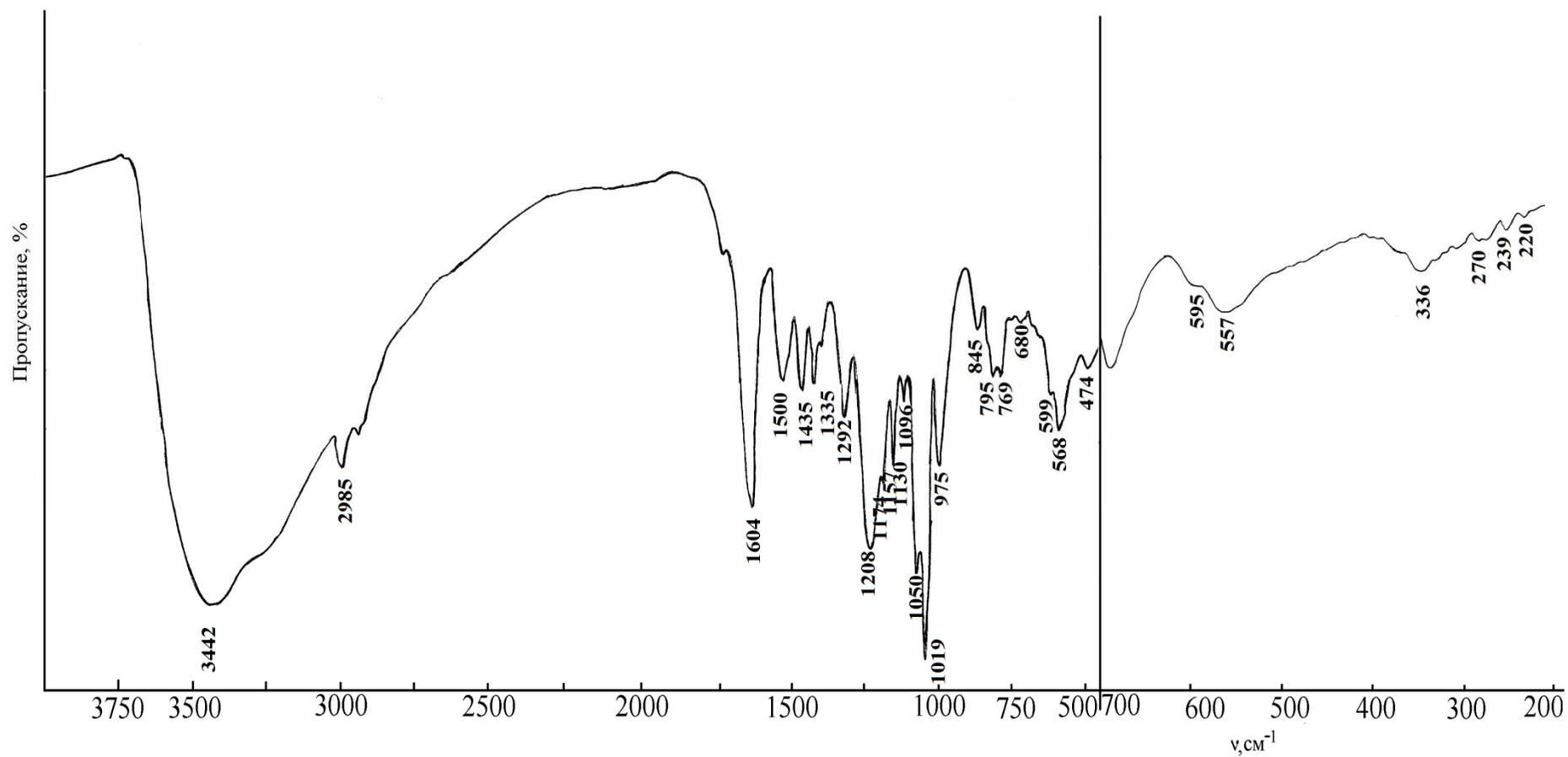


Рисунок А.21. – ИКС соединения **15** (4000-200 см⁻¹, осуш. ваз. масло)

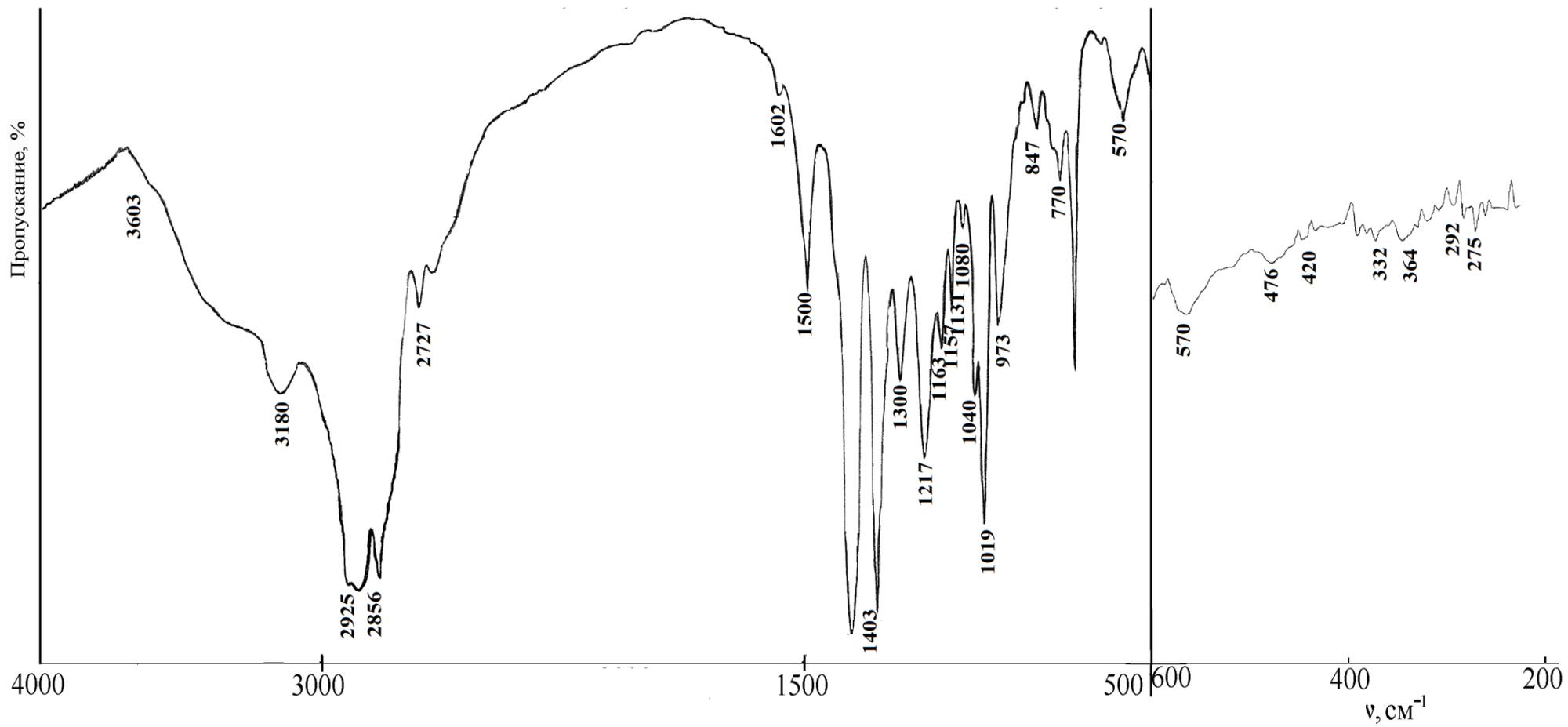


Рисунок А.22. – ИКС соединения **16** (4000-200 см⁻¹, осуш. ваз. масло)

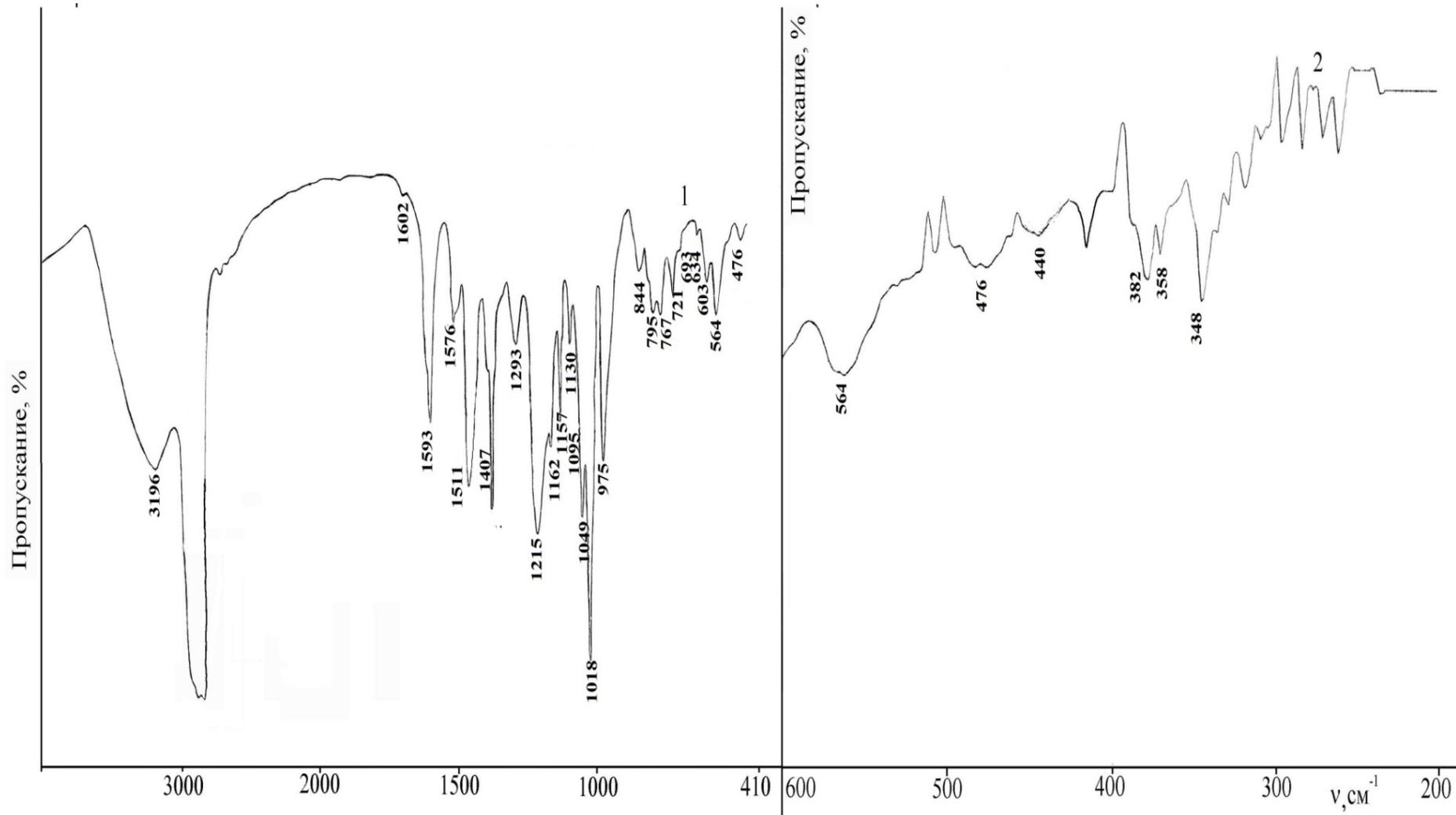


Рисунок А.23. – ИКС соединения **18** ($4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$, осуш. ваз. масло)

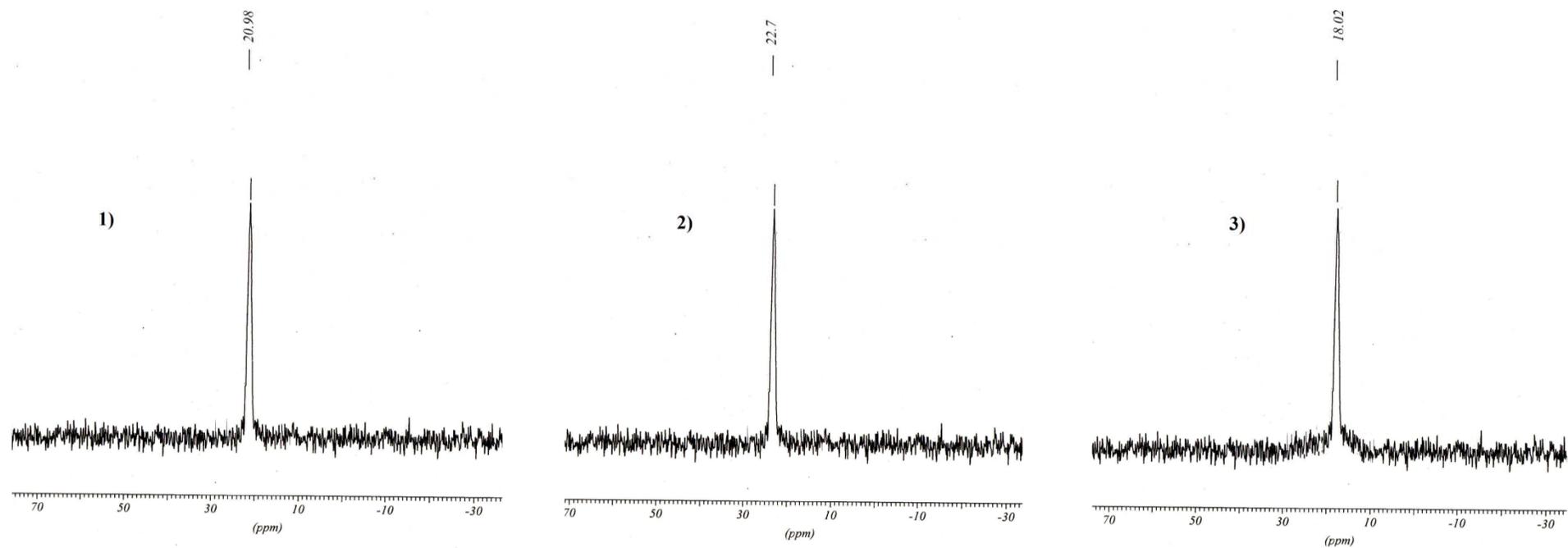


Рисунок А.24. – Спектр ЯМР ^{31}P (растворитель ДМСО-d6) соединений : **K[4]P31** (1), **15**(2), **16** (3)

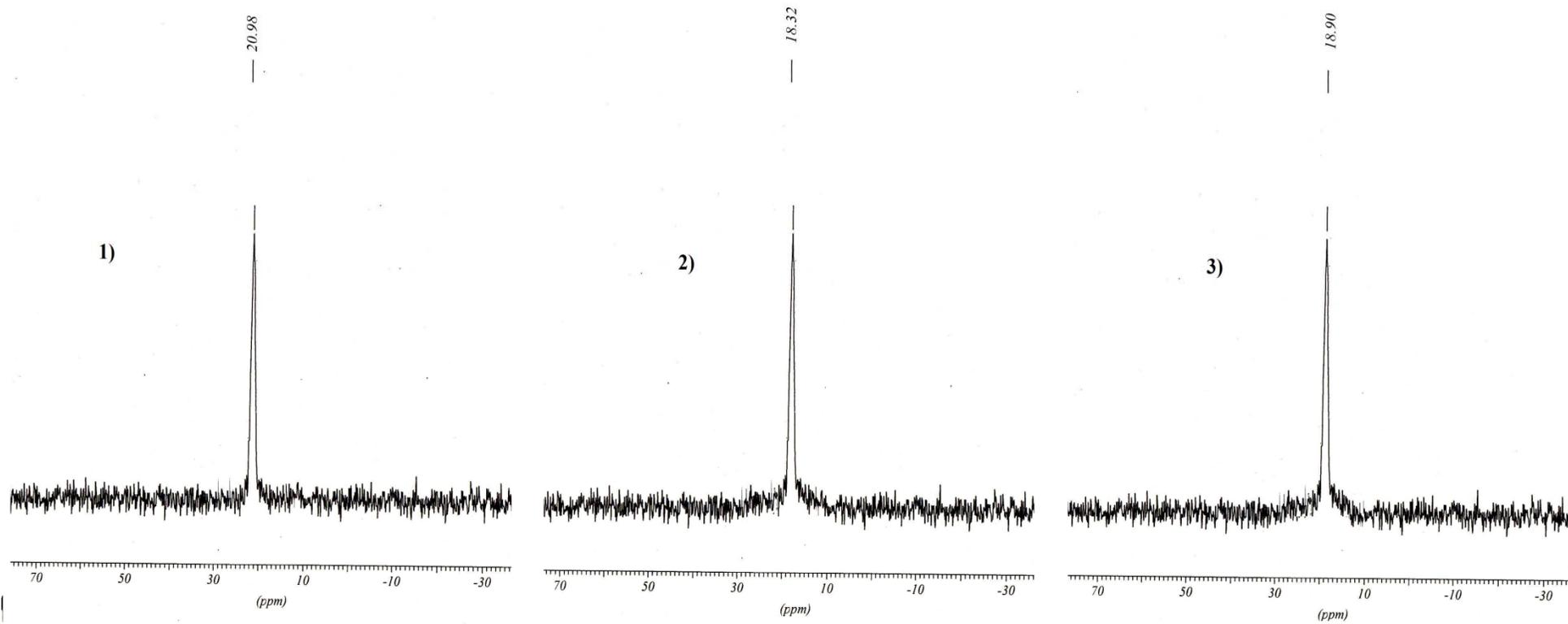


Рисунок А.25. – Спектр ЯМР ^{31}P (растворитель ДМСО-d₆) соединений : **K[4]P31** (1), **17** (2), **18** (3)

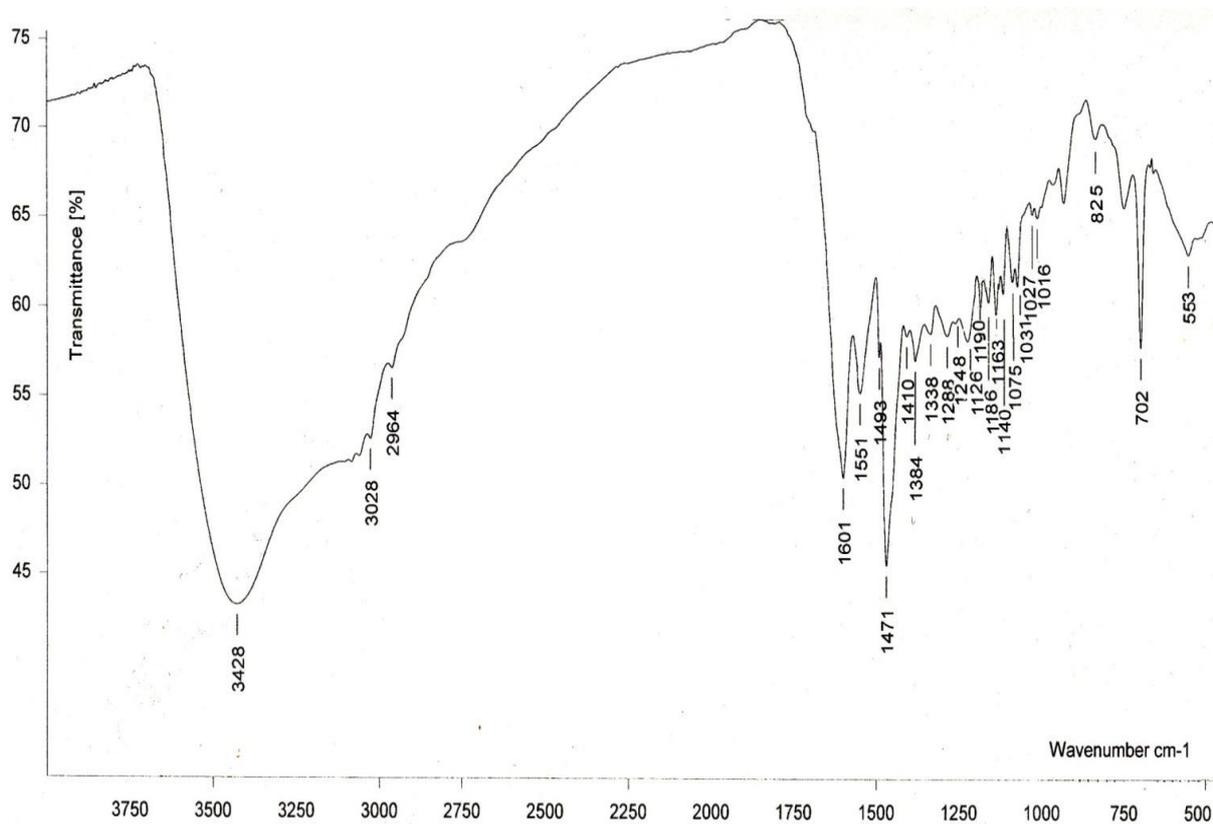


Рисунок А.26. – ИКС соединения **26** (4000-500 см⁻¹, осуш. ваз. масло)

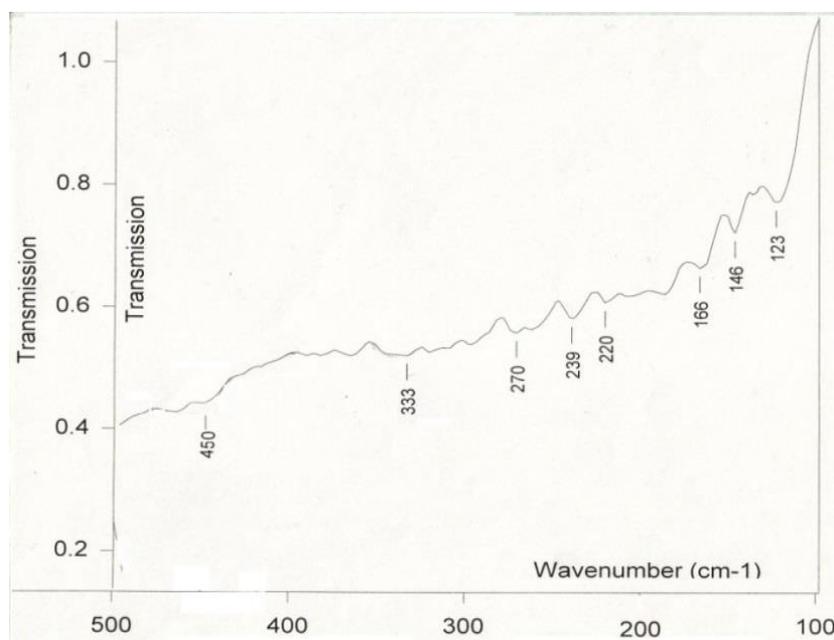


Рисунок А.27. – ИКС соединения **26** (500-100 см⁻¹, осуш. ваз. масло)

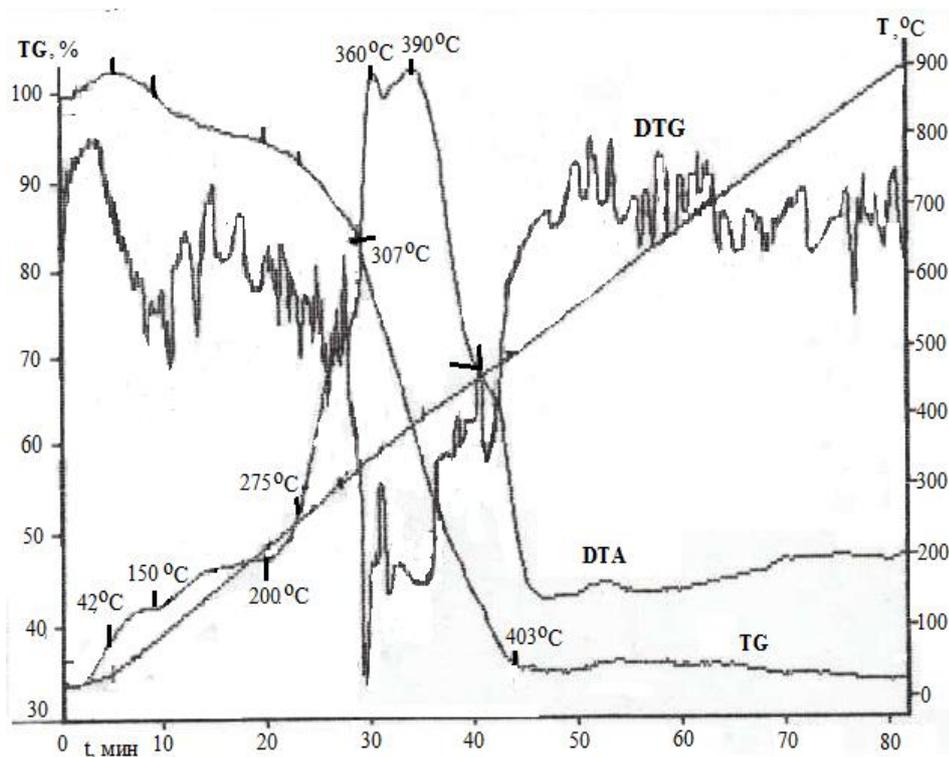


Рисунок А.28. – Дериватограмма продукта 25

В качестве примера приведена дериватограмма продукта 25. Интервал 42-150°C (1-2%) сопровождается незначительным увеличением массы образца, связанной с размягчением, разрывом водородных связей и кристаллизацией. Интервалы 150-200°C и 200-307°C (найдено ~6% и ~11%): при 275°C продукт плавится с переходом в термоокислительную деструкцию лиганда. Интервал 307-493°C: термические превращения продуктов разложения фрагментов $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]$ и процессы термоокислительной деструкции лиганда (экзопики при 360, 390°C; найдено ~48%). Суммарная потеря массы и твердый остаток (Rh_2O_3) составляют: найдено ~ 65% и ~ 35%; вычислено на $4\text{Rh}_2\text{O}_3$ ~ 62.76% и ~37.24%. Термически устойчивый остаток представляет нестехиометрические соединения родия с кислородом разного состава с преобладанием Rh_2O_3 .

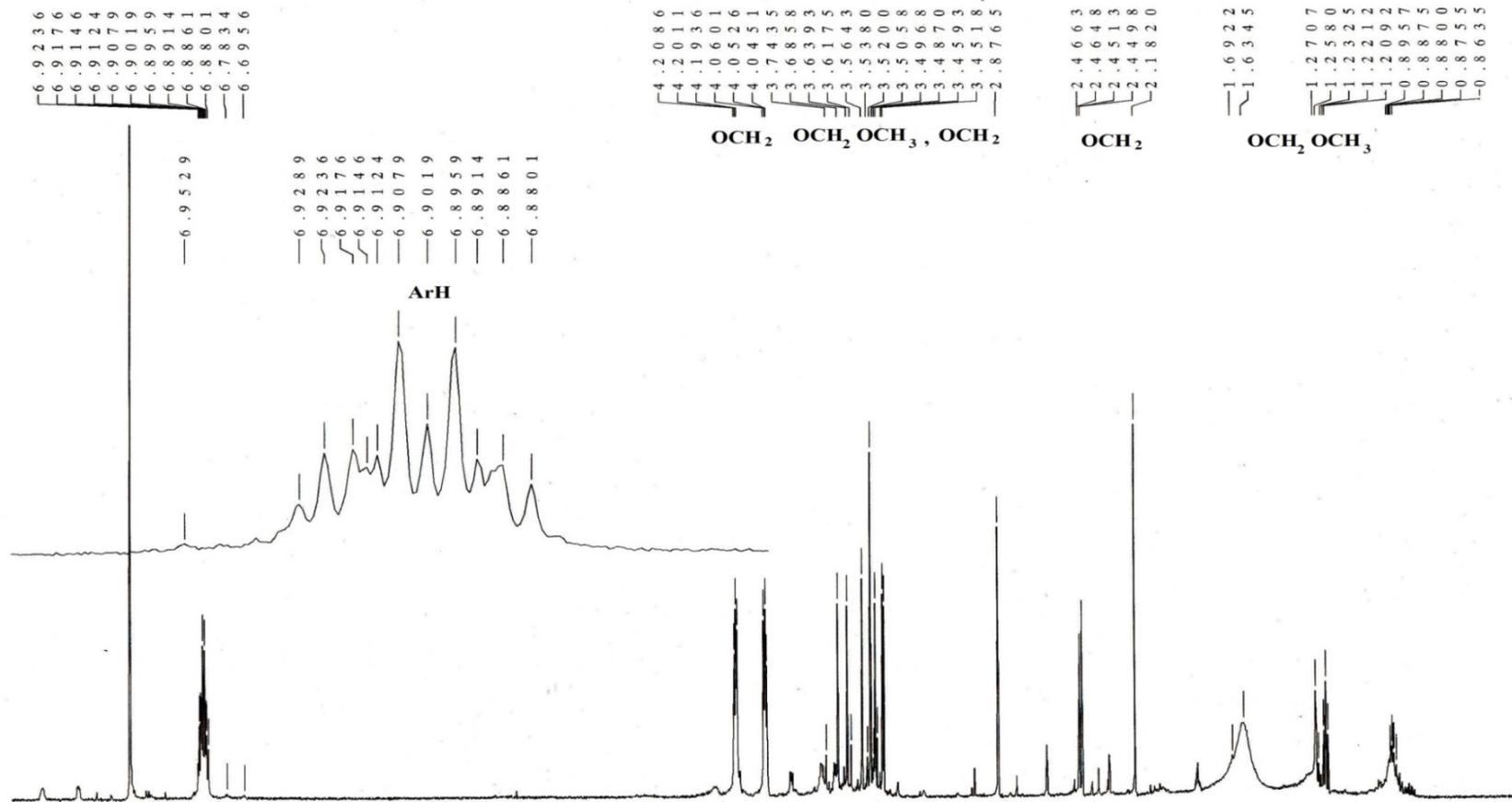


Рисунок А.29. – Спектр ЯМР¹Н соединения **19** (Me₂CO-d₆, TMS)

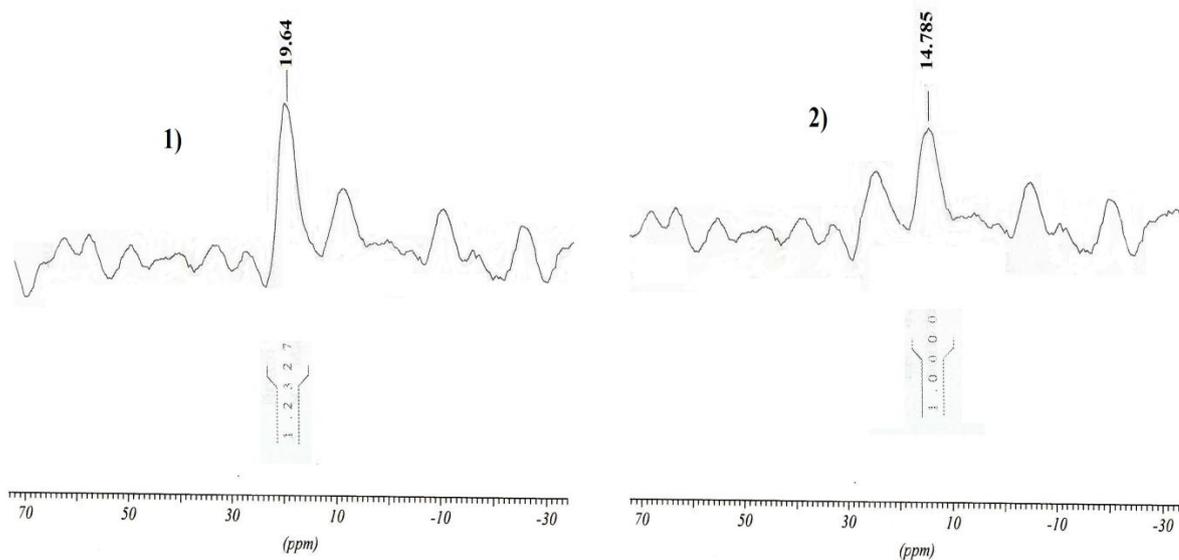


Рисунок А.30. – Спектр ЯМР ^{31}P соединений (растворитель ДМСО-d $_6$): **CR5** (1), **19** (2)

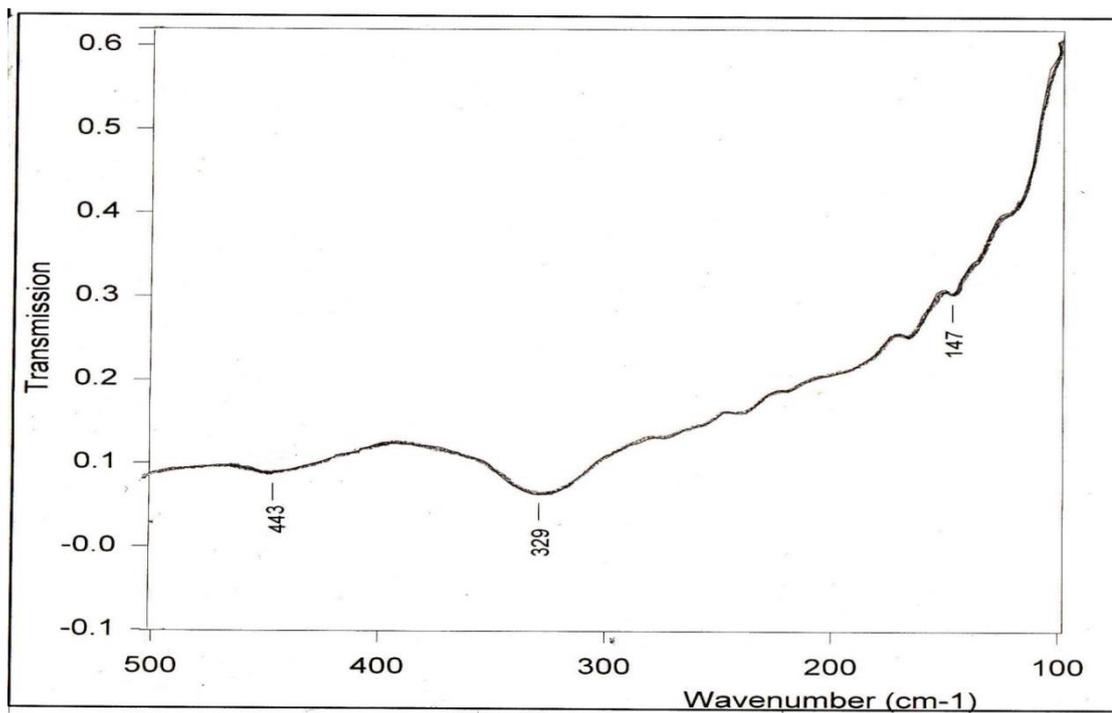


Рисунок А.31. – ИКС соединения **19** (500-100 cm^{-1} , осуш. ваз. масло)

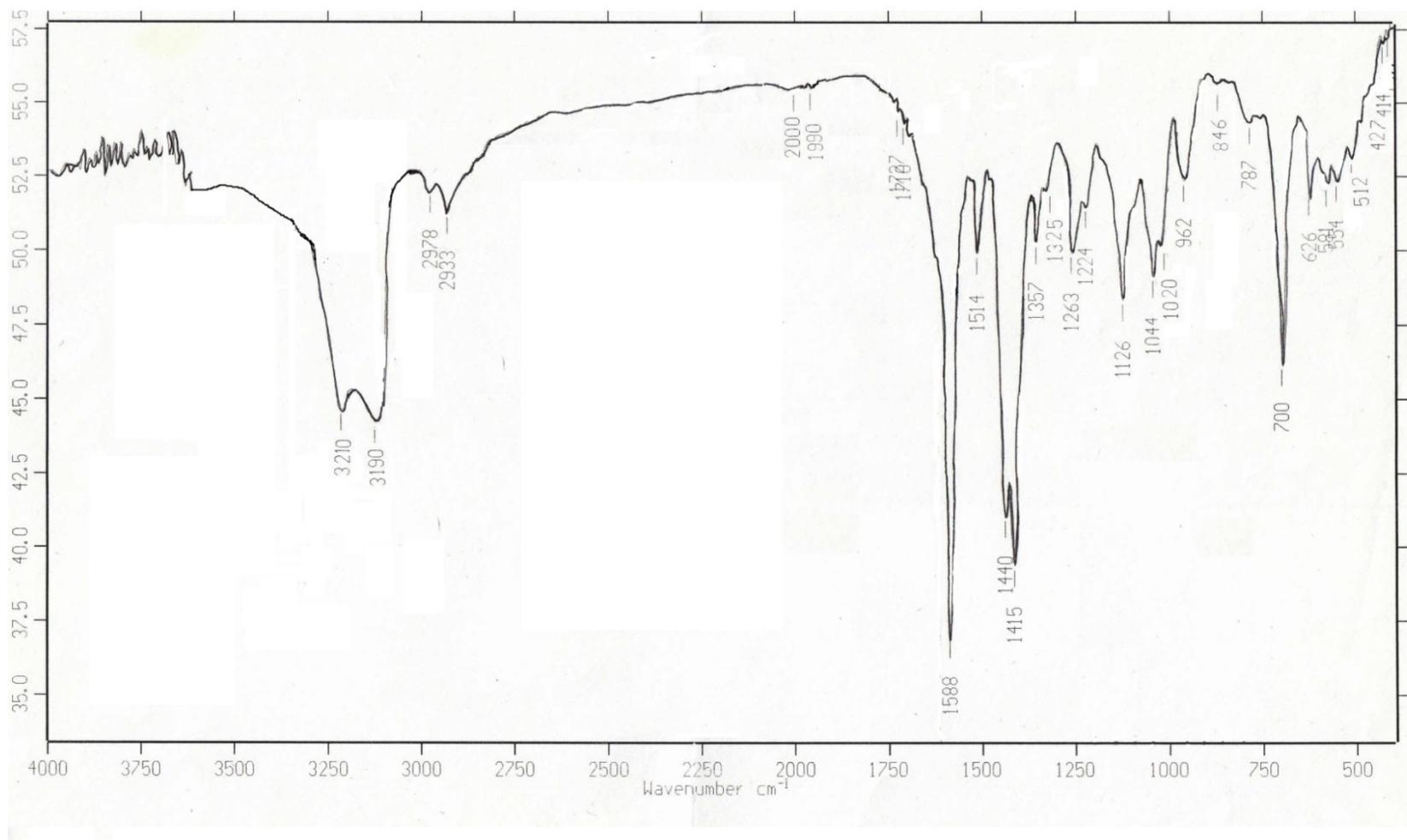


Рисунок А.32. – ИКС соединения **19** (4000-450 cm^{-1} ; осуш. ваз. масло)

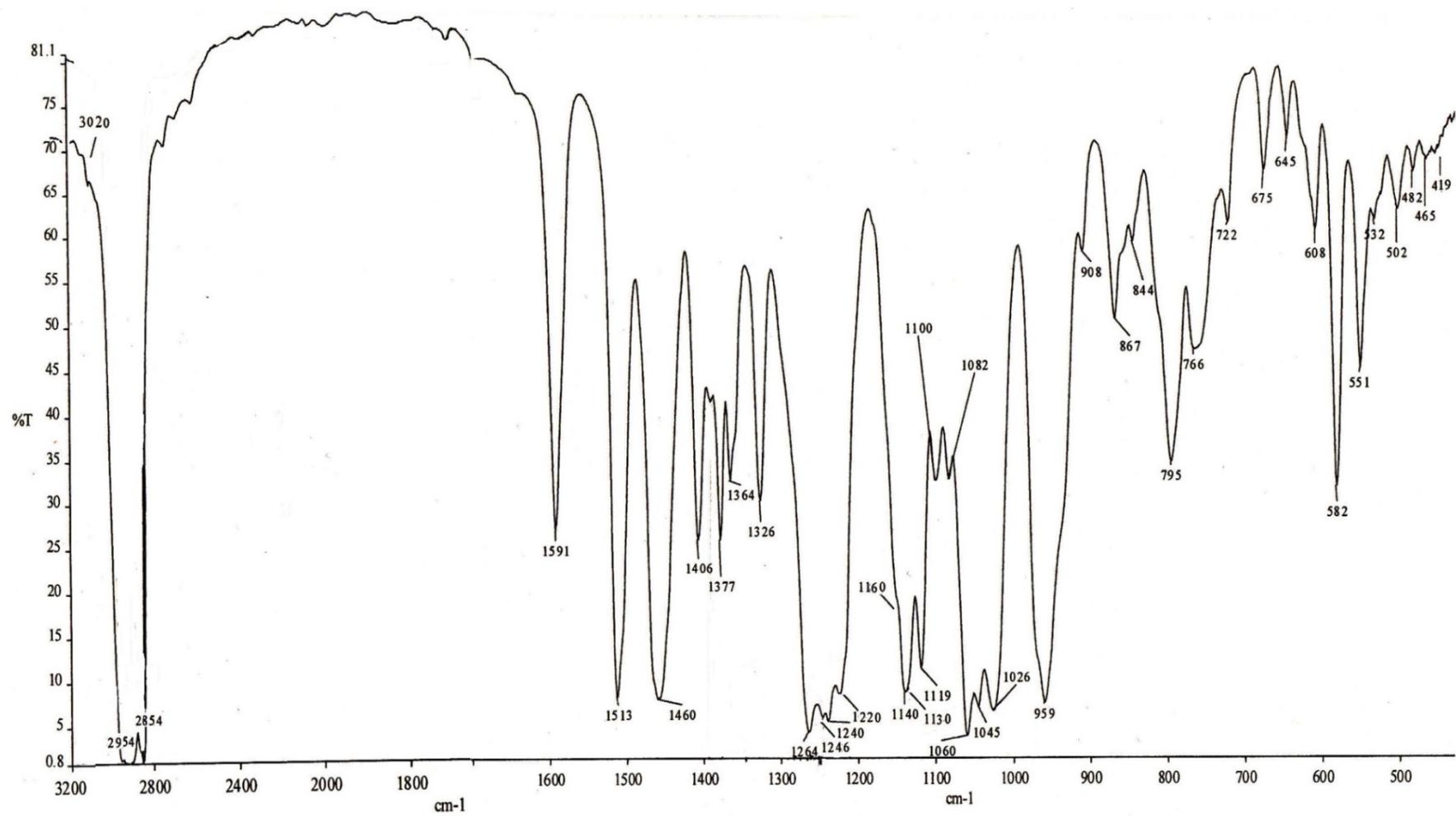


Рисунок А.33. – ИКС соединения **CR5** ($4000\text{-}450\text{ cm}^{-1}$; осуш. ваз. масло)

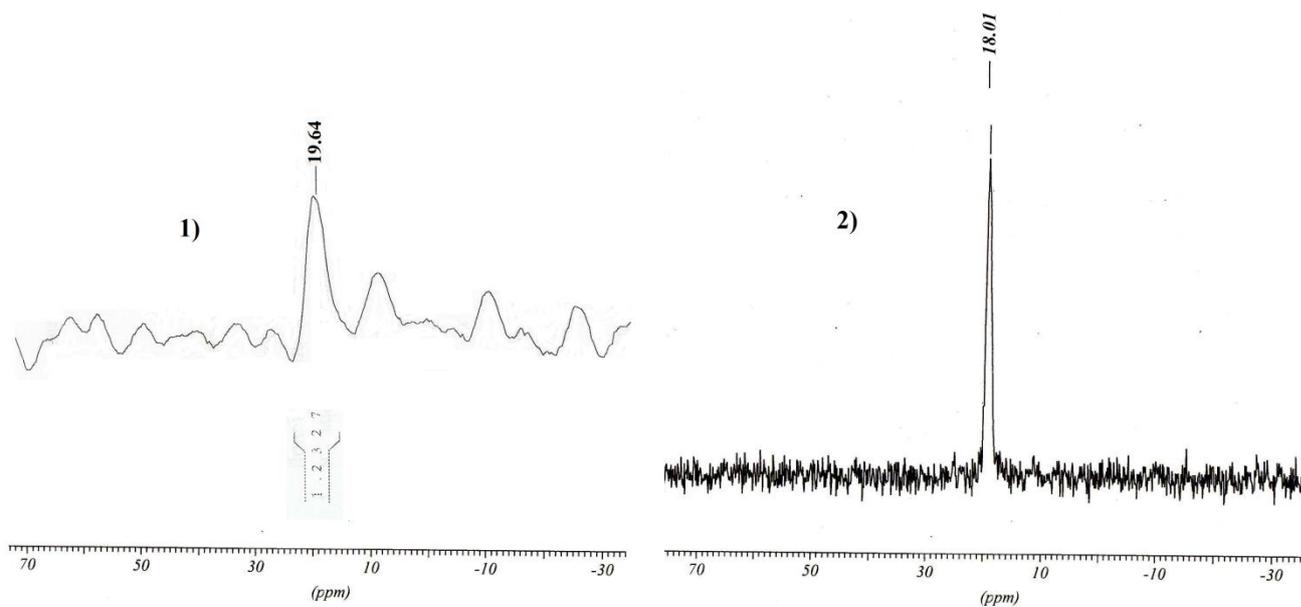


Рисунок А.34. – Спектр ЯМР ^{31}P соединений (растворитель ДМСО-d $_6$) : **CR5** (1), **20** (2)

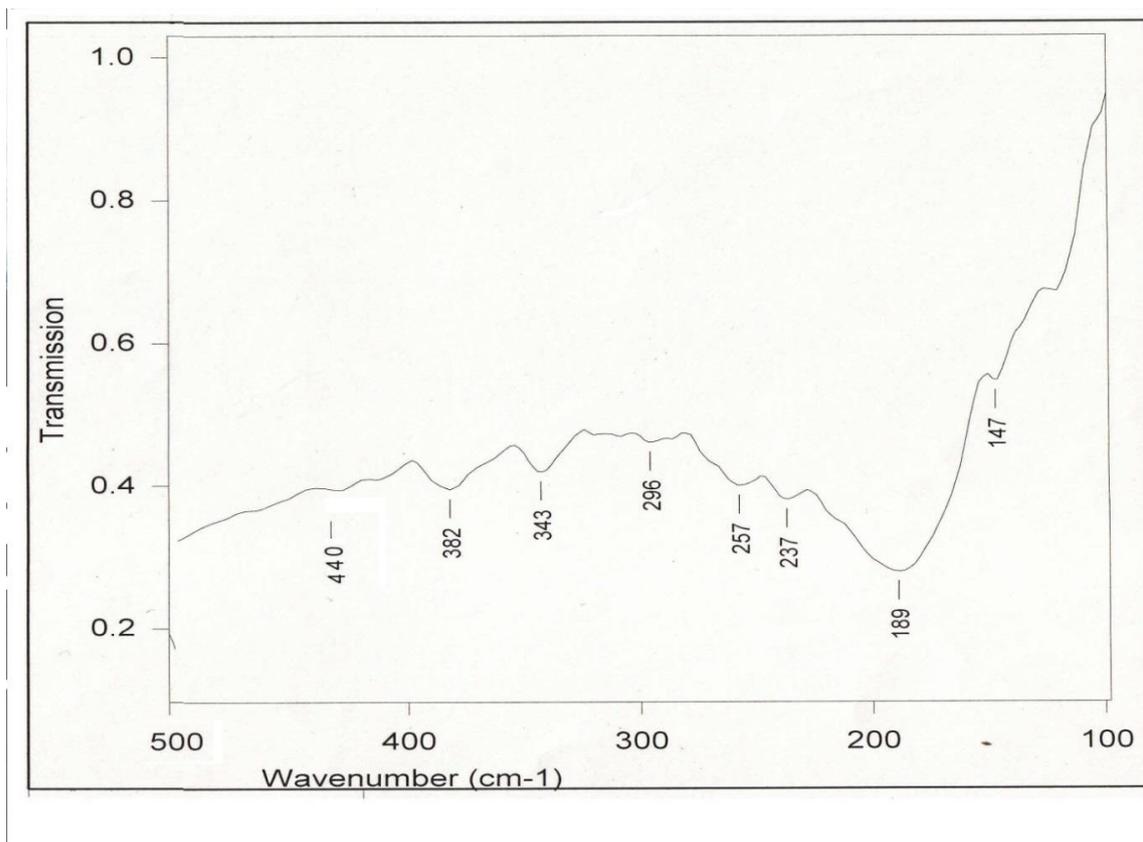


Рисунок А.35. – ИКС соединения **20** (500-100 см $^{-1}$, осуш. ваз. масло)

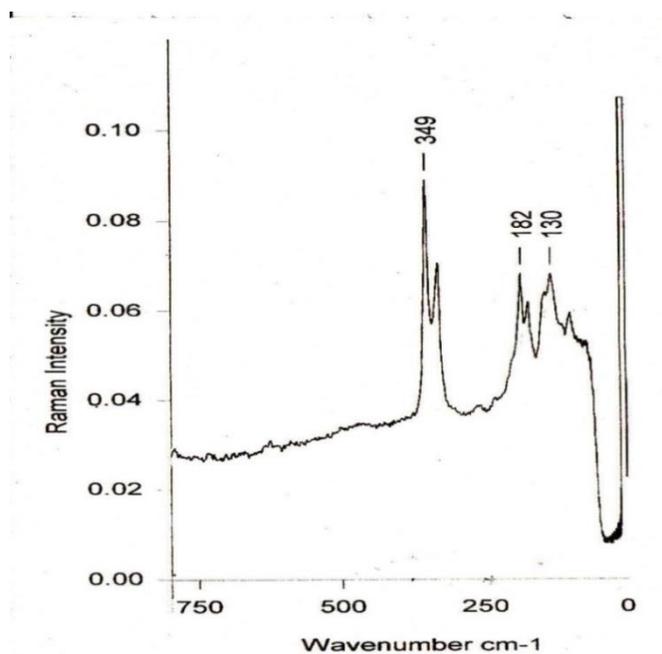


Рисунок А.36. – СКР соединения **20** ($750\text{-}100\text{ cm}^{-1}$; алюминиевый тигель)

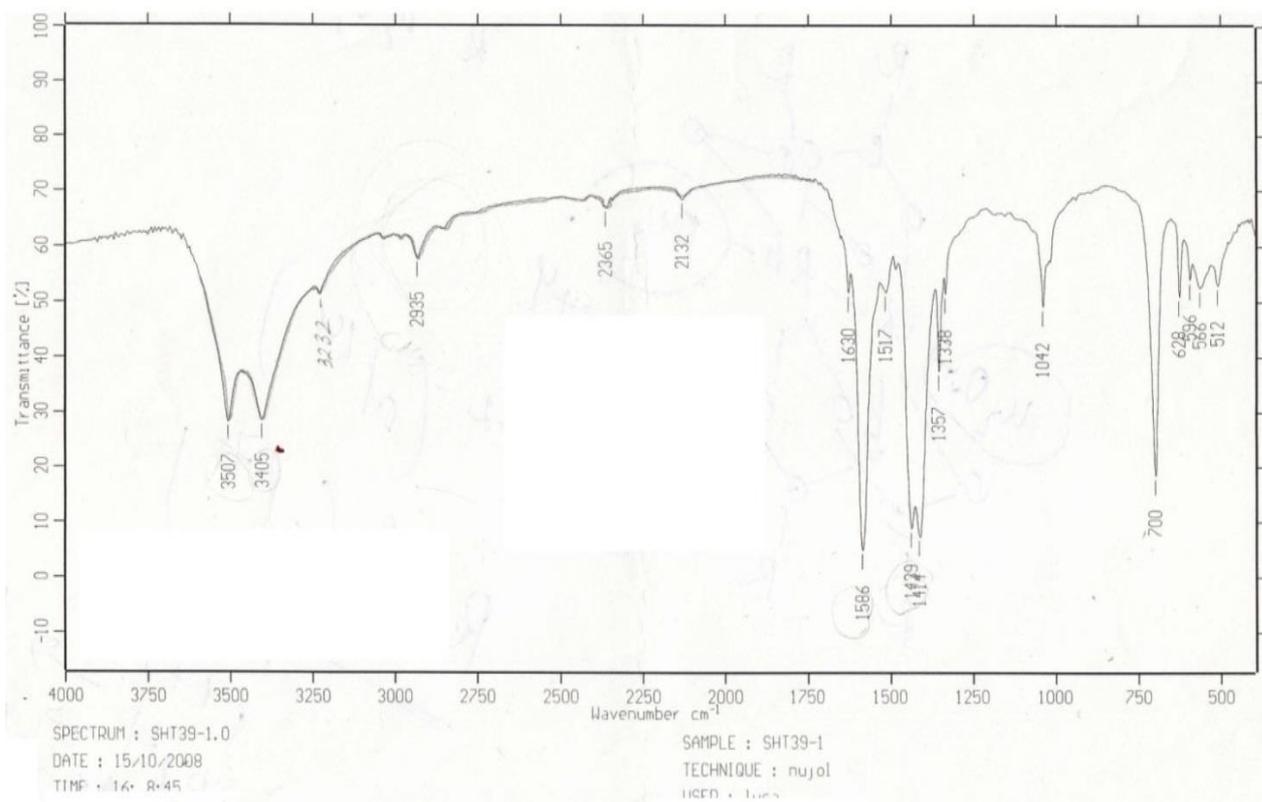


Рисунок А.37. – ИКС соединения **4** ($4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$; осуш. ваз. масло)

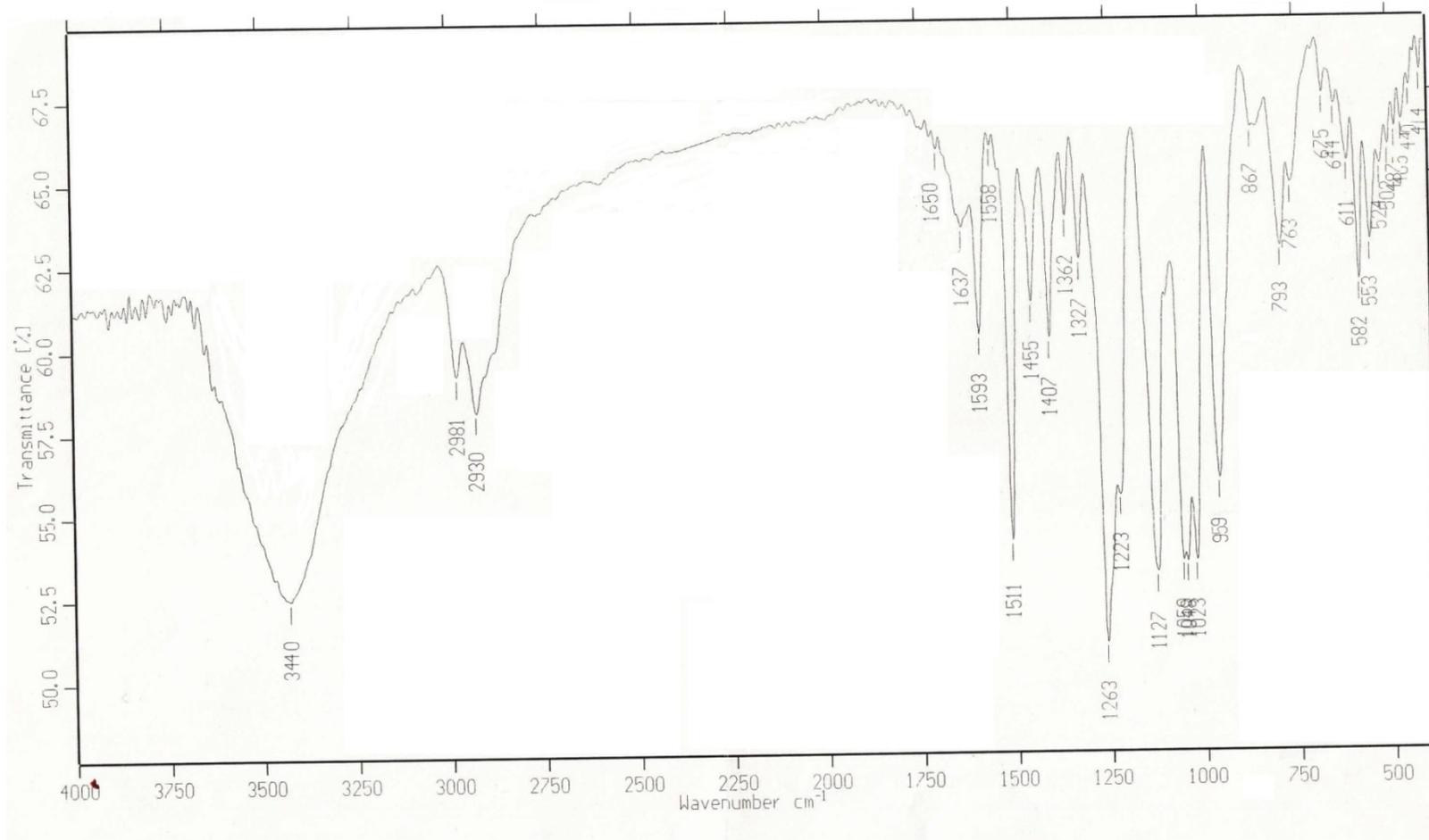


Рисунок А.38. – ИКС соединения **20** (4000-450 cm^{-1} ; осуш. ваз. масло)

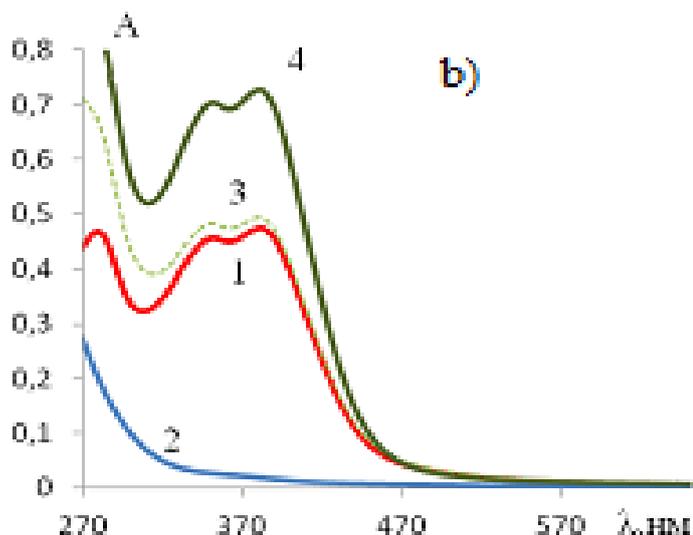


Рисунок А.39. – ЭСП при изучении растворов Na_2DODNBF , **1** и **31** в DMSO/ EtOH: (1), (2), (4) – экспериментальные спектры соединений Na_2DODNBF , **1** и **31** соответственно; (3) – суммированный спектр Na_2DODNBF и **1**; $C_1 = 0.47 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{\text{Na}_2\text{DODNBF}} = 1.4 \cdot 10^{-4}$ М

Таблица А.1. – Положения сигналов (δ_C , м.д)* в спектрах ЯМР ^{13}C растворов H_2DODNBF [111], Na_2DODNBF [392], **31** (DMCO-d6, CHCl_3 -d, $T = 273 \div 173$ К) [402, 403]**

№ атома	δ_C			$\Delta\delta_C = \delta_{\text{H}_2\text{DODNBF}} - \delta_{31}$
	Na_2DODNBF	H_2DODNBF	31	
C^4	102.78	108.67	99.69	-8.98
C^9	147.75	146.71	137.18	-9.53
C^5	149.66	161.65	159.66	-1.99
C^6	122.79	126.02	127.25	1.23
C^7	162.01	162.98	163.93	0.95
C^8	106.75	106.57	102.64	-3.95

* смещение $\Delta\delta_C$ в **31** вычислены по отношению к δ_C H_2DODNBF из-за того, что влияние катиона на δ_C $[\text{DODNBF}]^{2-}$ незначительно;

** смещение сигналов $\Delta\delta_C$ в **31** относительно сигналов δ_C в ионе $[\text{DODNBF}]^{2-}$ наблюдается для всех атомов углерода бензофуросановой системы, но в большей степени затрагивает центры, участвующие в образовании координационных связей (атомы C^4 , C^9 , C^8).

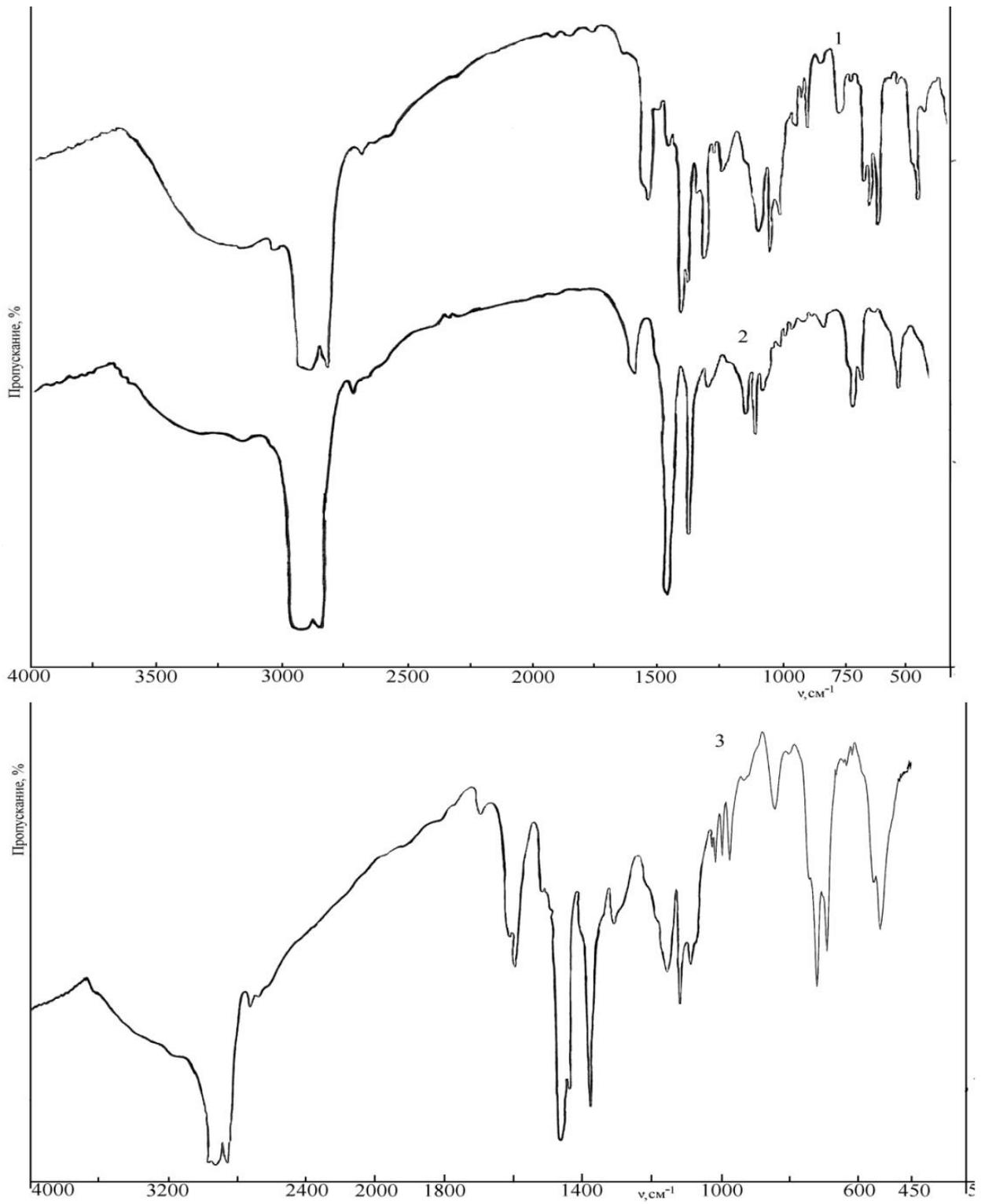


Рисунок А.40. – Примеры ИКС ($4000\text{-}450 \text{ cm}^{-1}$, осуш. ваз. масло) для **K[4]P35 (1)** и некоторых комплексов с ним – **35 (2), 32 (3)**

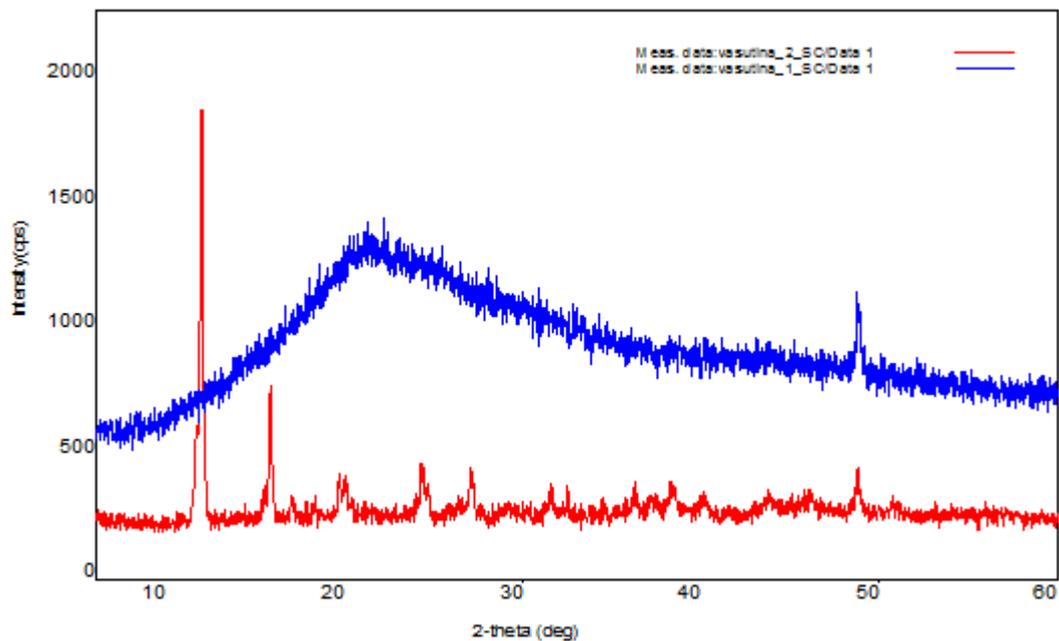


Рисунок А.41. – Пример экспериментальной дифрактограммы (образец соединения **39**): красная – соединение **39**; синяя – соединение **KP36**. Съемка при неподвижных образцах, кривые сдвинуты друг относительно друга по оси интенсивностей для наглядности. (I_0 – интенсивность в относительных единицах, ось θ – угол рассеяния, 2θ , град)

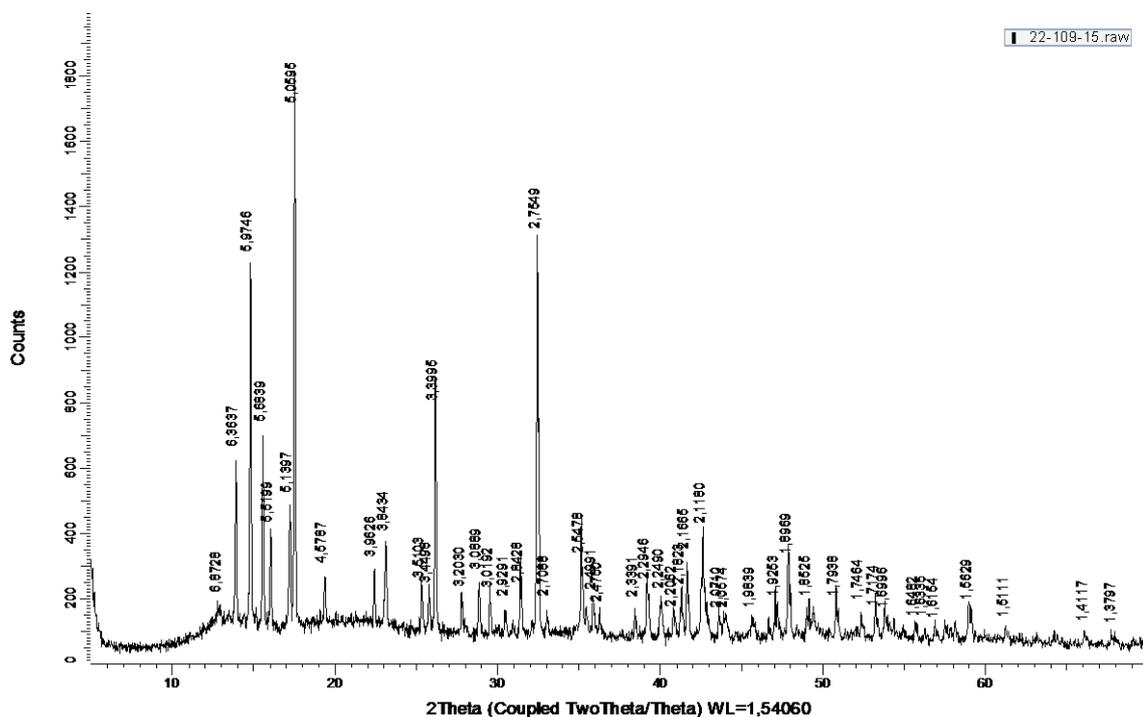


Рисунок А.42. – Экспериментальная дифрактограмма соединения **3** (порошок) в инертной атмосфере

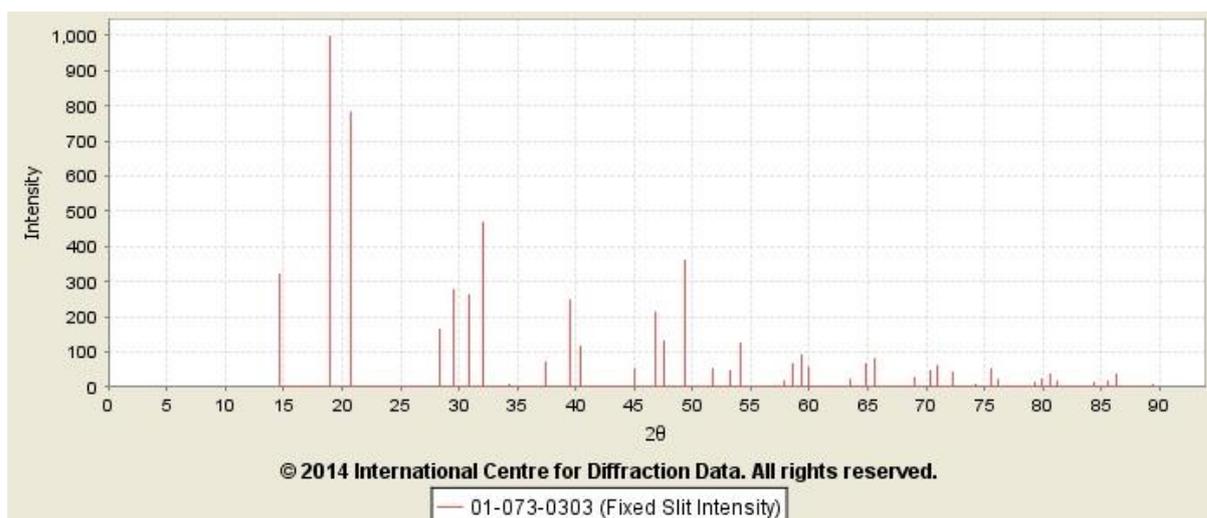


Рисунок А.43. – Дифрактограмма PtCl_4 (International Centre for Diffraction/ All rights reserved, кристалл, интенсивные пики – $15,5^\circ$, 30° , 36°)

В отличие от исходных образцов соединения **4** (рис. А.42, А.43) и **КР36** (рис. А.41, синяя кривая) для исследуемого образца предполагаемого комплекса **39** (рис. А.41, красная кривая) наблюдается дифрактограмма, отличающаяся по числу и по положению интерференционных пиков чистых компонентов, что указывает на образование нового устойчивого продукта.

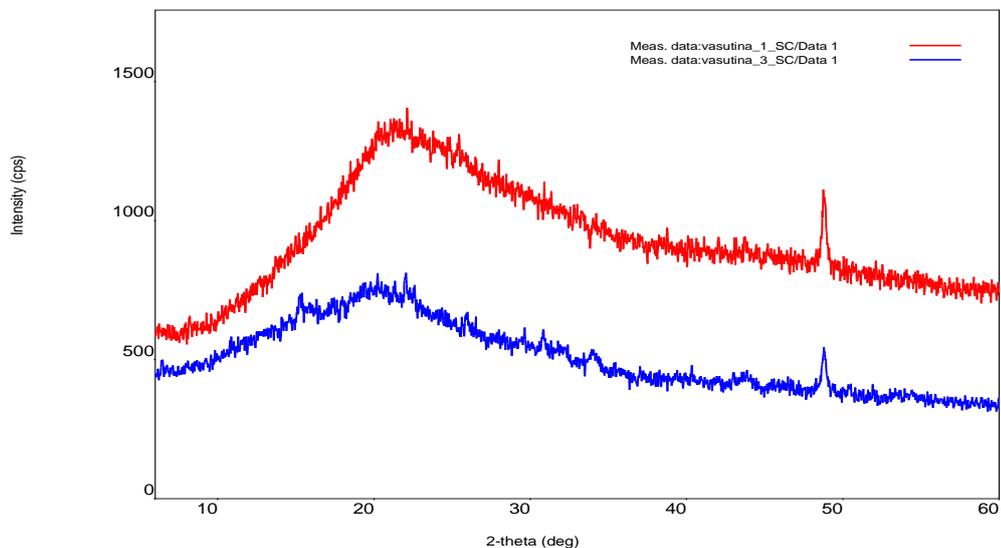


Рисунок А.44 – Пример экспериментальной дифрактограммы для образца соединения **40**: красная – соединение **40**; синяя – соединение **КР36**; Съемка при неподвижных образцах, кривые сдвинуты друг относительно друга по оси интенсивностей для наглядности. (I_0 – интенсивность в относительных единицах, ось θ – угол рассеяния, 2θ , град)

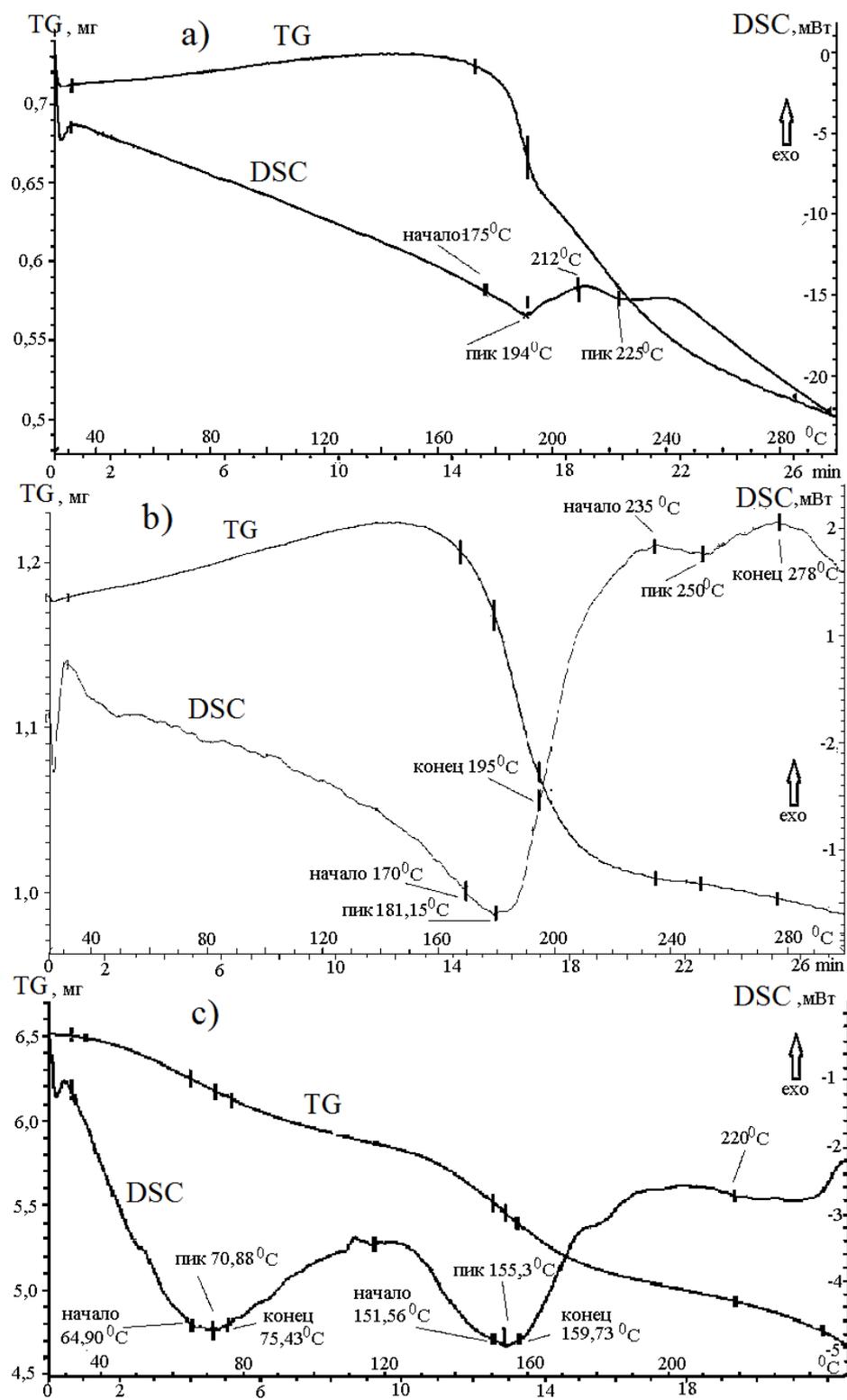


Рисунок А.45 – TG/DSC-кривые нагревания образцов комплексов в аргоне: а) 39, б) 42, с) 33 (36)

Приложение Б

Примеры исследований функциональных свойств синтезированных соединений

Таблица Б.1 – Результаты прогноза фармакологической активности комплекса **31**, рассчитанные в программе PASS (Pa – вероятность для **31**; Pi – погрешность вероятности)

Pa	Pi	Активность
0.975	0.004	Противоопухолевая (Antineoplastic)
0.868	0.003	Противоопухолевая (рак яичников) /Antineoplastic (ovarian cancer)
0.820	0.002	Противоопухолевая (рак головного мозга) / (Antineoplastic (brain cancer)
0.805	0.005	против возбудителей ангины (Antianginal)
0.632	0.020	Ингибитор тиоредоксина (Thioredoxin inhibitor)
0.627	0.043	Желудочно-кишечные кровотечения (Gastrointestinal hemorrhage)
0.642	0.092	Судороги (Shivering)
0.548	0.011	Ингибитор пируват декарбоксилазы (Pyruvate decarboxylase inhibitor)
0.548	0.048	Повреждения слухового нерва или потеря слуха (Ototoxicity)
0.509	0.010	Субстрат глутатион S-трансферазы (GST P1-1 substrate)
0.492	0.059	Аллергический контактный дерматит (Allergic dermatitis)
0.430	0.007	Лечение респираторных заболеваний (Respiratory distress syndrome treatment)
0.471	0.003	Ингибитор тиоредоксин редуктазы (Thioredoxin reductase inhibitor)
0.450	0.039	Нервный тик (Fasciculation)
0.431	0.030	Антипротозойная (трипаносома) Antiprotozoal (Trypanosoma)
0.525	0.078	Воспаление зрительного нерва (Optic neuritis)
0.440	0.064	Фотоаллергический дерматит (Photoallergy dermatitis)
0.424	0.058	Лактацидоз (Acidosis, lactic) -
0.302	0.090	Оптическая невропатия (Optic neuropathy)
0.388	0.135	Диарея (Diarrhea)
0.340	0.090	Стенокардия (Vasodilator, coronary)

Таблица Б.2 – Результаты прогноза фармакологической активности комплекса **30**, рассчитанные в программе PASS (Pa – вероятность для **30**; Pi – погрешность вероятности)

Pa	Pi	Активность
0.909	0.001	Системное лечение красной волчанки (Systemic lupus erythematosus treatment)
0.795	0.002	Противоопухолевая (Antineoplastic) / рак мозга (brain cancer)
0.778	0.005	Против возбудителей ангины (Antianginal)
0.767	0.016	Противоопухолевая (Antineoplastic)
0.660	0.005	Лечение ревматоидного артрита (Rheumatoid arthritis treatment)
0.596	0.027	Ингибитора тиоредоксин (Thioredoxin inhibitor)
0.583	0.058	Желудочно-кишечные кровотечения (Gastrointestinal hemorrhage)
0.507	0.014	Пируват ингибитором декарбоксилазы (Pyruvate decarboxylase inhibitor)
0.567	0.114	Судороги (Shivering)
0.448	0.046	Ингибитор супероксиддисмутазы (Superoxide dismutase inhibitor)
0.400	0.009	Лечение респираторных заболеваний (Respiratory distress syndrome treatment)
0.432	0.079	Аллергический дерматит (Allergic dermatitis)
0.344	0.006	Ингибитор тиоредоксинредуктазы (Thioredoxin reductase inhibitor)
0.352	0.029	Антипротозойная (Antiprotozoal)
0.444	0.130	Оптическая невропатия (Optic neuritis)
0.400	0.089	Фотоаллергический дерматит (Photoallergy dermatitis)

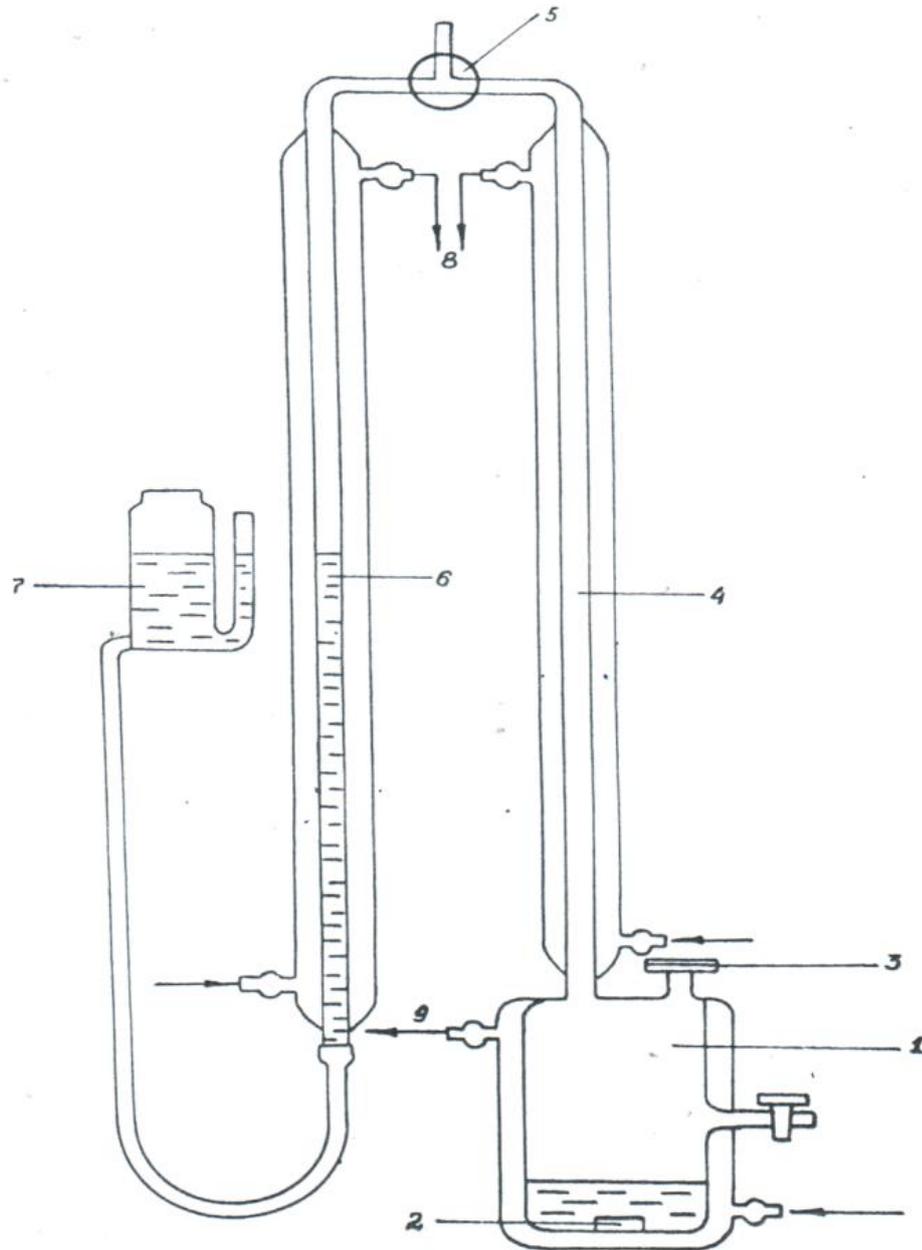


Рисунок Б.1 – Схема установки для изучения каталитической активности соединений **32, 26** в реакции гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты
 (1 - термостатированная ячейка; 2 - мешалка магнитная; 3 - отвод для взятия проб; 4 - термостатированный капилляр; 5 - трехходовой кран; 6 - измерительная бюретка; 7 - водонапорная склянка; 8, 9 - термостатирующая жидкость)

Таблица Б.3 – Пример кинетических результатов для реакции каталитического дегидрирования НСООН ($C_{32} = 2.5 \cdot 10^{-4}$ М, ФМ: ДО = 20: 80 об.%, $C_{НСООН} = 0.5$ М; V – объем выделившихся газов, мл; W – скорость реакции, моль/с ; k – константа скорости реакции, 1/с)

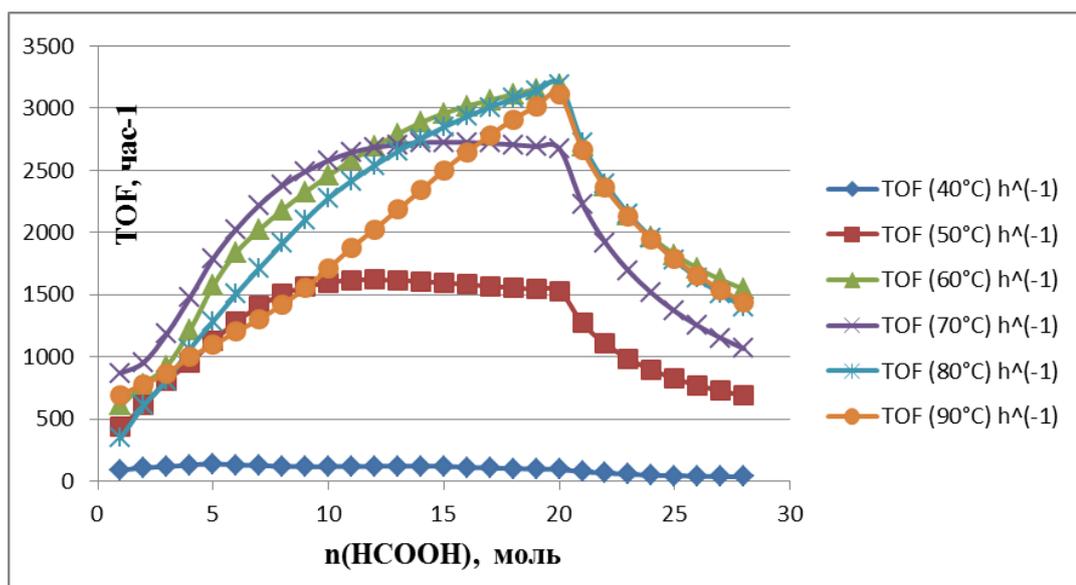
T, °C	40			50		
τ, мин	V, мл	W	k	V, мл	W	k
0	0			0		
1	0.00785	2.92E-09	0.0005846	0.03925	1.46E-08	0.0029229
2	0.019625	3.65E-09	0.0007307	0.1099	2.044E-08	0.004092
3	0.0314	3.89E-09	0.0007794	0.2198	2.726E-08	0.005456
4	0.0471	4.38E-09	0.0008769	0.3454	3.212E-08	0.0064303
5	0.0628	4.67E-09	0.0009353	0.51025	3.797E-08	0.0075995
6	0.07065	4.38E-09	0.0008769	0.694725	4.308E-08	0.0086225
7	0.0785	4.17E-09	0.0008351	0.890975	4.735E-08	0.0094785
8	0.08635	4.02E-09	0.0008038	1.087225	5.056E-08	0.0101204
9	0.0942	3.89E-09	0.0007794	1.2717	5.257E-08	0.0105223
10	0.105975	3.94E-09	0.0007892	1.4444	5.374E-08	0.0107562
11	0.11775	3.98E-09	0.0007971	1.60925	5.443E-08	0.0108943
12	0.129525	4.02E-09	0.0008038	1.7584	5.451E-08	0.0109121
13	0.1413	4.04E-09	0.0008094	1.8997	5.436E-08	0.0108821
14	0.153075	4.07E-09	0.0008142	2.03315	5.403E-08	0.0108146
15	0.160925	3.99E-09	0.0007989	2.162675	5.364E-08	0.0107367
16	0.160925	3.74E-09	0.000749	2.288275	5.321E-08	0.0106502
17	0.160925	3.52E-09	0.0007049	2.40995	5.274E-08	0.0105567
18	0.16485	3.41E-09	0.000682	2.531625	5.232E-08	0.0104736
19	0.168775	3.3E-09	0.0006615	2.649375	5.188E-08	0.0103839
20	0.168775	3.14E-09	0.0006284	2.767125	5.147E-08	0.0103031
25	0.168775	2.51E-09	0.0005027	2.869175	4.27E-08	0.0085465
30	0.1727	2.14E-09	0.0004287	2.994775	3.714E-08	0.0074338
35	0.1727	1.84E-09	0.0003674	3.112525	3.308E-08	0.0066224
40	0.1727	1.61E-09	0.0003215	3.2342	3.008E-08	0.0060211
45	0.176625	1.46E-09	0.0002923	3.355875	2.774E-08	0.0055535
50	0.18055	1.34E-09	0.0002689	3.481475	2.59E-08	0.0051852
55	0.184475	1.25E-09	0.0002498	3.60315	2.437E-08	0.0048785
60	0.1884	1.17E-09	0.0002338	3.72875	2.312E-08	0.0046279
		3.230E-09	6.466E-04		4.130E-08	8.267E-03
T, °C	60			70		
0	0			0	2,92E-08	0,005846
1	0.05495	2.04427E-08	0.004092021	0.0785	3.21E-08	0.00643
2	0.1413	2.62835E-08	0.00526117	0.1727	3.99E-08	0.007989
3	0.2512	3.11508E-08	0.006235461	0.32185	4.96E-08	0.009938
4	0.4396	4.08854E-08	0.008184043	0.5338	6.02E-08	0.012042
5	0.710425	5.2859E-08	0.010580798	0.80855	6.81E-08	0.01364
6	0.99695	6.18149E-08	0.012373493	1.099	7.47E-08	0.014948
7	1.27955	6.80033E-08	0.013612234	1.40515	7.99E-08	0.016003
8	1.57785	7.33747E-08	0.014687434	1.71915	8.37E-08	0.016758
9	1.89185	7.82015E-08	0.015653605	2.0253	8.67E-08	0.017362
10	2.22155	8.26469E-08	0.016543457	2.33145	8.89E-08	0.017803

Продолжение таблицы Б.3

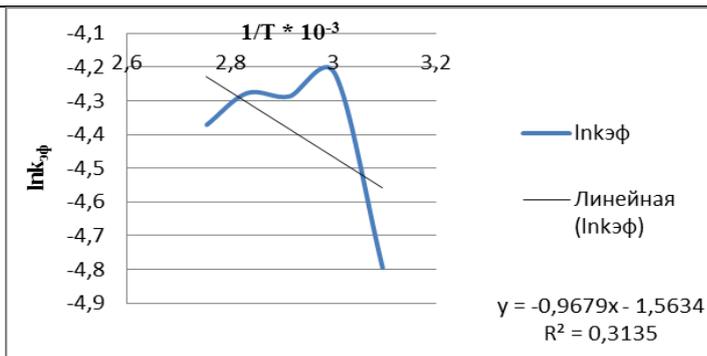
11	2.56695	8.68151E-08	0.017377805	2.62975	9.03E-08	0.018073
12	2.9202	9.0532E-08	0.018121809	2.91235	9.1E-08	0.018212
13	3.2813	9.39017E-08	0.018796318	3.17925	9.16E-08	0.018331
14	3.65025	9.69986E-08	0.019416223	3.44615	9.17E-08	0.018356
15	4.01135	9.94878E-08	0.019914504	3.69735	9.16E-08	0.018341
16	4.3646	1.01483E-07	0.020313963	3.9407	9.14E-08	0.018294
17	4.71	1.03072E-07	0.02063204	4.1762	9.1E-08	0.018219
18	5.06325	1.04647E-07	0.020947252	4.40385	9.05E-08	0.018122
19	5.4165	1.06056E-07	0.021229283	4.62365	8.99E-08	0.018005
20	5.7619	1.07178E-07	0.021453883	4.8356	7.5E-08	0.015012
25	6.095525	9.07072E-08	0.018156883	5.0397	6.45E-08	0.012919
30	6.433075	7.97752E-08	0.015968626	5.20455	5.69E-08	0.011391
35	6.754925	7.17998E-08	0.014372181	5.3537	5.09E-08	0.010186
40	7.084625	6.58912E-08	0.013189461	5.47145	4.6E-08	0.00921
45	7.414325	6.12957E-08	0.012269569	5.56565	4.21E-08	0.008418
50	7.736175	5.75608E-08	0.011521963	5.652	3.87E-08	0.007748
55	8.0541	5.44785E-08	0.010904971	5.72265	3.58E-08	0.007176
60	8.37595	5.19342E-08	0.01040	5.781525	2.92E-08	0.005846
		7.355E-08	1.472E-02		6.865E-08	1.37E-02
T, °C		80			90	
0	0			0	2.34E-08	0.00468
1	0.0314	1.17E-08	0.00234	0.0628	2.63E-08	0.00526
2	0.1099	2.04E-08	0.00409	0.1413	2.92E-08	0.00585
3	0.2198	2.73E-08	0.00546	0.2355	3.36E-08	0.00672
4	0.38465	3.58E-08	0.00716	0.3611	3.68E-08	0.00737
5	0.5809	4.32E-08	0.00865	0.49455	4.04E-08	0.00809
6	0.8164	5.06E-08	0.01013	0.65155	4.38E-08	0.00877
7	1.0833	5.76E-08	0.01152	0.82425	4.78E-08	0.00957
8	1.3816	6.42E-08	0.01286	1.02835	5.22E-08	0.01046
9	1.7113	7.07E-08	0.01416	1.26385	5.75E-08	0.01152
10	2.0567	7.65E-08	0.01532	1.54645	6.32E-08	0.01265
11	2.4021	8.12E-08	0.01626	1.8683	6.81E-08	0.01364
12	2.75535	8.54E-08	0.0171	2.198	7.35E-08	0.0147
13	3.11645	8.92E-08	0.01785	2.56695	7.86E-08	0.01574
14	3.4854	9.26E-08	0.01854	2.95945	8.41E-08	0.01684
15	3.8622	9.58E-08	0.01917	3.3912	8.91E-08	0.01783
16	4.242925	9.87E-08	0.01975	3.8308	9.36E-08	0.01874
17	4.62365	1.01E-07	0.02025	4.27825	9.78E-08	0.01958
18	5.0083	1.04E-07	0.02072	4.73355	1.01E-07	0.02031
19	5.39295	1.06E-07	0.02114	5.181	1.05E-07	0.02093
20	5.773675	1.07E-07	0.0215	5.6206	8.97E-08	0.01796
25	6.142625	9.14E-08	0.0183	6.0288	7.93E-08	0.01588
30	6.495875	8.06E-08	0.01612	6.39775	7.16E-08	0.01433
35	6.802025	7.23E-08	0.01447	6.7353	6.53E-08	0.01308
40	7.061075	6.57E-08	0.01315	7.02575	6E-08	0.01202
45	7.241625	5.99E-08	0.01198	7.26125	5.56E-08	0.01113
50	7.375075	5.49E-08	0.01098	7.4732	5.18E-08	0.01036
55	7.492825	5.07E-08	0.01015	7.65375	4.83E-08	0.00967
60	7.594875	4.71E-08	0.00943	7.79505	2.34E-08	0.00468
		6.933E-08	1.39E-02		6.31E-08	1.26E-02

Таблица Б.4 – Пример нахождения величины активности каталитического центра TOF: $C_{32} = 2.5 \cdot 10^{-4}$ М, ФМ: ДО = 20: 80 об.%, $C_{\text{НСООН}} = 0.5$ М; значения $\text{TOF}_{\text{МАХ}}$ подчеркнуты и выделены; $n(\text{НСООН})$, моль

t, °C	40°C	40°C	50°C	50°C	60°C	60°C	70°C	70°C	80°C	80°C	90°C	90°C
τ , мин	n (НСООН)	TOF, час ⁻¹	n(НСООН)	TOF, час ⁻¹	n(НСООН)	TOF, час ⁻¹	n(НСООН)	TOF, час ⁻¹	n(НСООН)	TOF, час ⁻¹	n(НСООН)	TOF, час ⁻¹
0	0											
1	1.75223E-05	87	8.76116E-05	434	0.000123	608	0.000175	868	7.00893E-05	347	0.00014	694
2	4.38058E-05	108	0.000245313	608	0.000315	781	0.000385	955	0.000245313	608	0.000315	781
3	7.00893E-05	116	0.000490625	810	0.000561	926	0.000718	1186	0.000490625	810	0.000526	868
4	0.000105134	130	0.000770982	955	0.000981	1215	0.001192	1475	0.000858594	1063	0.000806	998
5	0.000140179	139	0.001138951	1128	0.001586	1571	0.001805	1788	0.001296652	1285	0.001104	1094
6	0.000157701	130	0.001550725	1280	0.002225	1837	0.002453	2025	0.001822321	1504	0.001454	1201
7	0.000175223	124	0.001988783	1407	0.002856	2021	0.003136	2219	0.00241808	1711	0.00184	1302
8	0.000192746	119	0.002426842	1503	0.003522	2181	0.003837	2376	0.003083929	1909	0.002295	1421
9	0.000210268	116	0.002838616	1562	0.004223	2324	0.004521	2488	0.003819866	2102	0.002821	1553
10	0.000236551	117	0.003224107	1597	0.004959	2456	0.005204	2578	0.004590848	2274	0.003452	1710
11	0.000262835	118	0.003592076	1617	0.00573	2580	0.00587	2643	0.00536183	2414	0.00417	1878
12	0.000289118	119	0.003925	1620	0.006518	2691	0.006501	2683	0.006150335	2539	0.004906	2025
13	0.000315402	120	0.004240402	1616	0.007324	2791	0.007097	2704	0.006956362	2650	0.00573	2183
14	0.000341685	121	0.004538281	1606	0.008148	2883	0.007692	2722	0.007779911	2753	0.006606	2337
15	0.000359208	119	0.0048274	1594	0.008954	2957	0.008253	2725	0.008620982	2847	0.00757	2500
16	0.000359208	111	0.005107757	1581	0.009742	3016	0.008796	2723	0.009470815	2932	0.008551	2647
17	0.000359208	105	0.005379353	1567	0.010513	3063	0.009322	2716	0.010320647	3007	0.00955	2782
18	0.000367969	101	0.005650949	1555	0.011302	3110	0.00983	2705	0.011179241	3076	0.010566	2908
19	0.00037673	98	0.005913783	1542	0.01209	3152	0.010321	2691	0.012037835	3138	0.011565	3015
20	0.00037673	93	0.006176618	1530	0.012861	3185	0.010794	2673	0.012887667	3192	0.012546	3107
25	0.00037673	75	0.006404408	1269	0.013606	2696	0.011249	2229	0.013711217	2717	0.013457	2666
30	0.000385491	64	0.006684766	1104	0.01436	2371	0.011617	1918	0.014499721	2394	0.014281	2358
35	0.000385491	55	0.0069476	983	0.015078	2134	0.01195	1691	0.015183092	2149	0.015034	2128
40	0.000385491	48	0.007219196	894	0.015814	1958	0.012213	1512	0.015761328	1952	0.015682	1942
45	0.000394252	43	0.007490792	825	0.01655	1822	0.012423	1367	0.016164342	1779	0.016208	1784
50	0.000403013	40	0.00777115	770	0.017268	1711	0.012616	1250	0.016462221	1631	0.016681	1653
55	0.000411775	37	0.008042746	724	0.017978	1619	0.012774	1150	0.016725056	1506	0.017084	1539
60	0.000420536	35	0.008323103	687	0.018696	1543	0.012905	1065	0.016952846	1400	0.0174	1436
		TOF_{cp}=96		TOF_{cp}=1227		TOF_{cp}=2186		TOF_{cp}=2040		TOF_{cp}=2060		TOF_{cp}=1875

Рисунок Б.2 – Нахождение зависимости **TOF** от $n_{\text{НСООН}}$ для выбора оптимальных условий процессаТаблица Б.5 – Нахождение активационных параметров реакции из температурных зависимостей $k_{\text{эф}}$ в Аррениусовских координатах

$1/T \cdot 10^{-3}$	$\ln k_{\text{эф}}$	$E_{a(\text{max})} = \text{tg} \alpha \cdot R \cdot T$, Дж/моль
3.194888	-7.343729	23178
3.095975	-4.218436	17075.202
3.003003	-4.287312	16006.265
2.915452	-4.277529	16683.345
2.832861	-4.371613	17141.031
2.754821	-4.79548	17910.554
$E_{a(\text{max})} = \text{tg} \alpha \cdot R \cdot T = (k_0 - \ln k_{\text{эф}}) \cdot R \cdot T$ $R = 8.314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}); T (\text{К})$		
$\text{tg} \alpha = -0.9679; \quad k_0 = 1.5634 - 0.9679 = 0.5955$		

Таблица Б.6 – Нахождение активационных параметров реакции из температурных зависимостей **TOF** в Аррениусовских координатах

$1/T \cdot 10^{-3}$	$\ln(\text{TOF})$	$E_{\text{TOF}(\text{MAX})}$, Дж/моль
3.194888	4,2403641	23178
3.095975	6,6970999	17075,20186
3.003003	7,3731373	16006,2647
2.915452	7,2171684	16683,34523
2.832861	7,3751788	17141,03061
2.754821	7,3483084	17910,55433
$E_{\text{TOF}(\text{MAX})} = \text{tg} \alpha \cdot R \cdot T = \{k_0 - \ln(\text{TOF})\} \cdot R \cdot T$ $R = 8.314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}); T (\text{К})$		
$\text{tg} \alpha = -6.073; \quad k_0 = 25.393 - 6.073 = 19.32$		

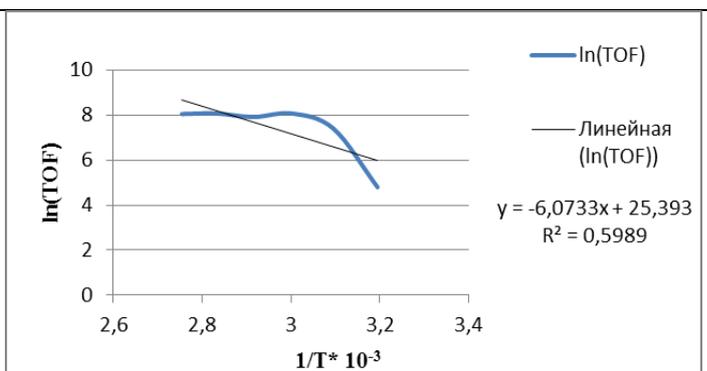


Таблица Б.7 – Кинетические параметры реакции полимеризации метилметакрилата и винилацетата при различной концентрации соединения **32**, $[ПБ] = \text{const} = 0.1106 \text{ M}$

№, ФМ: ДО, об. %	метилметакрилат				винилацетат			
	№	$C_{32} \cdot 10^{-4}$, М	$k_{эфф} \cdot 10^6$, $1/л \cdot с^{-1}$	порядок	№	$C_{32} \cdot 10^{-4}$, М	$k_{эфф} \cdot 10^6$, $1/л \cdot с^{-1}$	порядок
№ 1, -	1	-	1.08		1	-	1.08	
№ 2, 10: 90	2	0.50	1.83	0,333	2	0.50	1.2	0.413
	3	1.25	2.70		3	1.25	7.93	
	4	1.50	2.28		4	2.50	17.86	
	5	2.00	1.33		-	-	-	
№ 3, 20: 80	6	0.50	1.63	0,124	5	0.50	28.97	0.507
	7	1.00	1.39		6	1.25	32.75	
	8	1.50	1.67		7	2.50	27.68	
№ 4, 30: 70	9	0.50	1.43	0,108	-	-	-	-
	10	1.00	1.40		-	-	-	
	11	1.50	1.12		-	-	-	

Таблица Б.8 – Пример экспериментальных данных по измерению высоты (h, см) для расчета кинетических параметров реакции комплексно-радикальной полимеризации метилметакрилата (MeMA) в присутствии соединения **32** (начальные условия: V (MeMA) = 2 мл; V (ФМ: ДО=10: 90 об.%) = 2 мл; $C_{ПБ} = 0.05 \text{ г/мл}$; $C_{32} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$)

t, мин	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
h, см	0	6	8	10	14	25	23	23	32	34	42
t, мин	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
h, см	38	38	40	40	60	65	65	75	82	87	92
t, мин	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
h, см	92	89	78	76	87	90	97	95	102	106	103
t, мин	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43
h, см	113	120	131	122	120	125	129	135	147	148	149
t, мин	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
h, см	150	161	160	155	160	161	171	176	174	180	173
t, мин	55	56	57	58	59						
h, см	183	190	-	-	-						

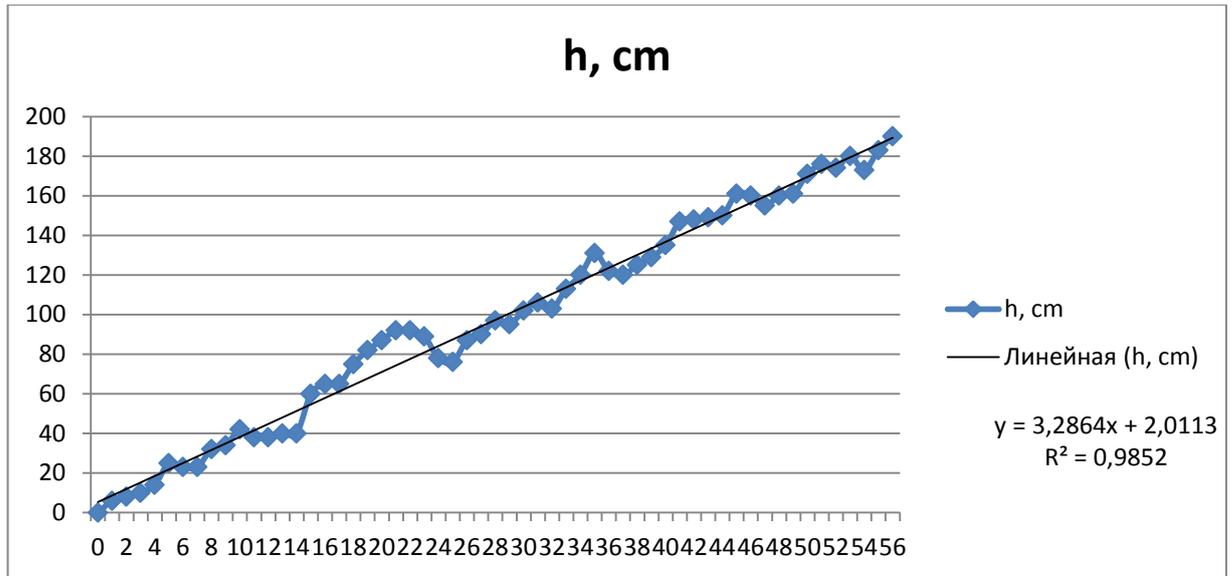


Рисунок Б.3 – Нахождение значение dh/dt из графической зависимости $h=h(t)$: равно 3.286*

*Расчет скорости реакции по уравнению $V=V_0(1+\alpha(T-T_0))=1.04 \cdot V_0$

при $T=60^\circ\text{C}$, $\rho_{\text{моном}}=0.899 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{полимер}}=1.190 \text{ г/см}^3$, $\alpha=0.001 \text{ мл/град}$:

$$V_{\text{полимер}} = 10^3 \cdot 3.14 \cdot r^2 / (V \cdot \delta \cdot M) \cdot dh/dt = 0.121445$$

Приложение В

Акты испытаний бактерицидной активности соединений К[4]Р30, 14, К[4]Р31, 15, К[4]Р33, 26, К[4]Р35, 32, 18CR6, 8, DB18CR6, 12

В актах соединения:

К[4]Р30 обозначено соответствиенно как **КР30** и **279**,

14 обозначено соответствиенно как **279а**;

К[4]Р31 обозначено соответствиенно как **КР31** и **284**,

15 обозначено соответствиенно как **284а**;

К[4]Р33 обозначено соответствиенно как **КР33** и **277**,

26 обозначено соответствиенно как **277а**;

К[4]Р35 обозначено соответствиенно как **КР35** и **283**,

32 обозначено соответствиенно как **283а**;

18CR6 обозначено соответствиенно как **18CR6** и **281**,

8 обозначено соответствиенно как **281а**

DB18CR6 обозначено соответствиенно как **DB18CR6** и **280**;

12 обозначено соответствиенно как **280а**

В актах контроль обозначен как «**контроль**» или как соединение **287**



АКТ ИСПЫТАНИЙ

Комиссия в составе директора ООО «Научно-производственный центр Экологический консорциум» (далее - ООО «НПЦЭК») Сахно Т.В., заместителя директора ООО «НПЦЭК» Курашова В.М. и кандидата химических наук, доцента кафедры неорганической химии имени профессора Н.С. Ахметова ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский университет» (далее – кандидат химических наук, доцент кафедры НХ ФГБОУ ВО «КНИТУ») Гусевой Е.В. составила настоящий акт об испытаниях бактерицидного действия соединений **КР30, КР31, КР33, КР35, 14, 15, 26, 32**, проведенных в период 20.11.2006 – 20.11.2019гг. Условные обозначения: **контроль, КР33–277; 26–277а; КР30–279; 14 –279а; КР31–284; 15 – 284а; КР35 –283; 32–283а.**

При оценке бактерицидной активности в качестве тест-объектов использована чистая культура сульфатовосстанавливающих бактерий (СВБ) *Desulfobacter*, выделенная из добывающих скважин Ромашкинского нефтяного месторождения РТ. Оценка бактерицидной активности проводилась в три этапа.

Этап 1. Проведена работа по подготовке культуры СВБ *Desulfobacter*, выделенной из Ромашкинского месторождения РТ. Подбирали оптимальные условия для жизнедеятельности бактерий путем подбора питательной среды и адаптации выделенных микроорганизмов к условиям опытов. Для развития активной чистой культуры СВБ *Desulfobacter* готовили питательные среды следующего состава:

Среда А: K_2HPO_4 — 0.5г; NH_4Cl — 1.0г; Na_2HPO_4 — 0.5г; Na_2SO_4 — 1.0г; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — 0.1г; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 2.0г; дистиллированная вода — 980.0мл;

Среда В: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 0.5г; дистиллированная вода — 10.0мл.

Автоклавирование растворов А и В проводили отдельно в течение 15 минут при температуре 121°C. Затем раствор А охлаждали; при этом раствор А барботировали газообразным азотом. После этого к раствору А приливали раствор В при постоянном помешивании, барботируя, до образования устойчивой эмульсии. С помощью раствора NaOH доводили pH смеси растворов до значения 6.8-7.8.

Эман 2. Бактерицидную активность оценивали, наблюдая за кинетикой роста СВБ *Desulfobacter*. Для этих целей определяли концентрацию биомассы в среде по оптической плотности с пересчетом на вес абсолютно сухой биомассы (АСБ) по калибровочному графику¹².

Для данных целей проводили два параллельных опыта: контрольный опыт в отсутствии исследуемых соединений и опыты в присутствии исследуемых соединений. В контрольном опыте в питательную среду добавлялось 10% культуры *Desulfobacter*. В опытах в присутствие соединений **277, 277а, 279, 279а, 284, 284а, 283, 283а** в питательную среду с 10% активной культуральной среды также добавляли испытуемые соединения следующих концентраций: С = 0.01; 0.02; 0.045; 0.06; 0.08; 0.1; 0.12; 0.14; 0.17; 0,2; 0,25; 0,3 г/л. Количество культуральной среды в каждом опыте составляло 2 литра. Наблюдения вели в течение 12 суток или 12 месяцев. В случае наблюдений в течение 12 месяцев вносились дополнительные количества питательной среды после 12 дней наблюдений. Клетки для наблюдений отбирали в экспоненциальной фазе роста. В случае наблюдений в течение 12 дней отбор проб для анализов проводили в течение десяти суток. В случае наблюдений в течение 12 месяцев отбор проб для анализов проводили на десятые сутки перед внесением дополнительных количеств питательной среды. Провели шесть независимых опытов, которые повторяли дважды. Бактерицидную активность оценивали по степени подавления роста СВБ *Desulfobacter*, по формуле: $S = [C_{1к} - C_{2к} / C_{1к}] \cdot 100\%$, где $C_{1к}$ – концентрация биомассы в контролируемой пробе, г/л; $C_{2к}$ – концентрация биомассы в исследуемой пробе, г/л. Отрицательное значение (%) указывает на интенсификацию роста, положительное значение (%) указывает на ингибирование роста.

Данные по кинетике роста СВБ *Desulfobacter* представлены в таблицах ПЗ.2-ПЗ.9.

Эман 3. 2. О деструктивной способности микроорганизмов (степени биодеградации нефти) судили по остаточному объему нефти в среде. Исследования биодеградации нефти проводили на водонефтяной эмульсии в присутствии **277, 277а, 279, 279а, 284, 284а, 283, 283а** в условиях, приведенных в таблице В.1 от минимальной концентрации веществ — 0.06 г/л. Параллельно проводились контрольные исследования в тех же условиях. Наблюдения велись в течение 12 суток (12 мес.). Весовым методом определяли остаточное содержание нефти в среде. По убыли веса нефти судили о деструктивной способности микроорганизмов. В таблицах В.1-В.14 приводятся данные по кинетике биодеградации нефти СВБ *Desulfobacter*, дополняющие данные по кинетике роста.

Таблица В.1 – Условия контроля и опыта

Контроль: -	Опыты: 277; 277а; 279; 279а; 284; 284а; 283; 283а
NaCl (С = 15%)	NaCl (С = 15%)
pH среды 6.8-7.8	pH среды 6.8-7.8
10% активной культуральной среды с СВБ <i>Desulfobacter</i>	10% активной культуральной среды с СВБ <i>Desulfobacter</i>
Чистая нефть, С = 125 г/л	Чистая нефть, С = 125 г/л
НПСВ	НПСВ

¹² Мухаметшина, А.М. Разработка технологии получения высокоэффективного биологически активного вещества «тримиксан» широкого спектра действия: дисс. ... к.х.н.: 02.00.03 / Мухаметшина Альбина Маратовна. – Казань, 2008. – 150 с.

Таблица В.2. – Данные по кинетике роста (мл) СВБ *Desulfobacter* в присутствии соединения 277

Концентрация 277 в среде, г/л														
С ₂₇₇ , г/л	0.00	0.01	0.02	0.045	0.06	0.08	0.10	0.12	0.14	0.17	0.20	0.25	0.30	контроль
сутки	Концентрация биомассы, г/л													
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1	0.00	0.59	0.39	0.32	0.31	0.31	0.24	1.05	1.12	1.21	1.30	1.41	1.51	0.90
2	0.00	1.25	0.82	0.68	0.65	0.65	0.51	2.22	2.36	2.55	2.74	2.98	3.19	1.90
3	0.00	2.38	1.55	1.30	1.22	1.22	0.83	4.21	4.46	4.82	5.18	5.65	6.05	3.60
4	0.00	3.99	2.60	2.18	2.06	2.06	0.95	7.08	7.50	8.11	8.71	9.50	10,16	6.05
5	0.00	6.14	4,00	3.35	3.16	3.16	1.10	10.88	11.53	12.46	13.39	14.60	15.62	9.30
6	0.00	8.51	5.55	4.64	4.39	4.39	1.20	15.09	16.00	17.29	18.58	20.25	21.67	12.90
7	0.00	11.35	7.40	6.19	5.85	5.85	1.30	20.12	21.33	23.05	24.85	27.00	28.90	17.20
8	0.00	13.66	8.90	7.45	7.04	7.04	1.37	24.22	25.67	27.74	30.12	33.00	35.20	20.70
9	0.00	15.31	99.8	8.35	7.89	7.89	1.39	27.14	28.77	31.09	34.25	37.00	39.64	23.20
10	0.00	16.17	10.54	8.82	8.33	8.33	1.40	28.67	30.38	32.83	35.70	38.84	41.60	24,50
11	0.00	16.50	10.75	9.00	8.50	8.50	1.40	29.25	31.00	33.50	36.00	39.25	42.00	25.00
12	0.00	16.50	10.75	9.00	8.50	8.50	1.40	29.25	31.00	33.50	36.00	39.25	42.00	25.00
бактерицидная активность, %														
		34	57	64	66	66	94	-17	-24	-25	-44	-57	-68	

Таблица В.3 – Данные по кинетике роста (мл) СВБ *Desulfobacte* в присутствии соединений 277а

Концентрация 277а в среде, г/л														
С _{277а} , г/л	0.00	0.01	0.02	0.045	0.06	0.08	0.10	0.12	0.14	0.17	0.20	0.25	0.30	контроль
сутки	Концентрация биомассы, г/л													
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1	0.00	0.53	0.34	0.32	0.28	0.27	0.00	1.16	1.23	0.15	1.42	1.53	1.66	0,90
2	0.00	1.13	0.72	0.68	0.59	0.57	0.00	2.44	2.56	2.86	2.96	3.22	3.48	1.90
3	0.00	2.12	1.37	1.30	1.09	1.00	0.00	4.72	4.66	5.35	5.69	6.21	6.72	3.60

Продолжение табл. В.3

4	0.00	3.59	2.25	2.18	1.81	1.79	0.00	7.86	8.32	9.08	9.58	10.45	10.97	6.05
5	0.00	5.52	3.56	3.35	2.81	2.78	0.00	12.19	12.68	13.83	14.59	15.91	17.32	9.30
6	0.00	7.57	4.88	4.64	3.86	3.82	0.00	16.60	17.76	19.02	20.44	22.57	24.05	12.9
7	0.00	10.00	6.68	6.19	5.21	5.18	0.00	22.13	23.44	25.36	27.60	29.43	31.50	17.20
8	0.00	12.30	8.01	7.45	6.34	6.32	0.00	26.64	28.75	30.08	33.43	36.30	38.45	20.70
9	0.00	13.49	8.88	8.35	7.10	7.00	0.00	29.85	31.93	34.50	37.68	39.96	44.39	23.20
10	0.00	14.42	9.56	8.82	7.41	7.39	0.00	31.89	33.42	35.78	38.56	42.10	45.68	24.50
11	0.00	14.81	9.68	9.00	7.64	7.61	0.00	32.18	34.41	36.52	39.24	42.82	45.80	25.00
12	0.00	14.81	9.68	9.00	7.64	7.61	0.00	32.18	34.41	36.52	39.24	42.82	45.80	25.00
бактерицидная активность, %														
	0	41	61	64	69	70	100%	-29	-38	-46	-57	-71	-83	

Таблица В.4 – Данные по кинетике роста (мл) СВБ *Desulfobacter* в присутствие соединений **279**

Концентрация 279 в среде, г/л														
<i>C</i> ₂₇₉ , г/л	0.00	0.01	0.02	0.045	0.06	0.08	0.10	0.12	0.14	0.17	0.20	0.25	0.30	контроль
сутки	Концентрация биомассы, г/л													
0	0.00	0.00	0,00	0.00	0,00	0,00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0,00	0.00	0.00
1	0.00	0.54	0,32	0.24	0.23	0.21	0.19	0.18	0.17	0.11	1.04	1.14	1.19	0.90
2	0.00	1.14	0,67	0.51	0.48	0.44	0.40	0.38	0.36	0.25	2.20	2.41	2.51	1.90
3	0.00	2.16	1.26	0.97	0.90	0.83	0.76	0.72	0.68	0.43	4.18	4.57	4.75	3.60
4	0.00	3.63	2.12	1.63	1.51	1.39	1.27	1.21	1.15	0.74	7.02	7.68	7.99	6.05
5	0.00	5.58	3.26	2.51	2.33	2.14	1.95	1.86	1.77	0.95	10.79	11.81	12.28	9.30
6	0.00	7.74	4.52	3.48	3.23	2.97	2.71	2.58	2.45	1.34	14.96	16.38	17.03	12.9
7	0.00	10.32	6.02	4.64	4.30	3.96	3.61	3.44	3.27	1.97	19.95	21.84	22.70	17.2
8	0.00	12.42	7.25	5.59	5.18	4.76	4.35	4.14	3.93	2.34	24.01	26.29	27.32	20.7
9	0.00	13.92	8.12	6.26	5.80	5.34	4.87	4.64	4.41	2.76	26.91	29.46	30.62	23.2

Продолжение табл. В.4

10	0.00	14.70	8.58	6.62	6.13	5.64	5.15	4.90	4.66	2.89	28.42	31.12	32.34	24.50
11	0.00	15.00	8.75	6.75	6.25	5.75	5.25	5.00	4.75	2.89	29.00	31.75	33.00	25.00
12	0.00	15.00	8.75	6.75	6.25	5.75	5.25	5.00	4.75	2.89	29.00	31.75	33.00	25.00
бактерицидная активность, %														
		40	65	73	75	77	79	80	81	88	-16	-27	-32	

Таблица В.5 – Данные по кинетике роста (мл) СВБ *Desulfobacter* в присутствии соединений **279a**

Концентрация 279a в среде, г/л														
C_{279a}, г/л	0.00	0.01	0.02	0.045	0.06	0.08	0.10	0.12	0.14	0.17	0.20	0.25	0.30	контроль
сутки	Концентрация биомассы, г/л													
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0,00	0.00	0,00	0.00
1	0.00	0.49	0.29	0.22	0.21	0.19	0.18	0.17	0.15	0.00	1.13	1.25	1.31	0.90
2	0.00	1.01	0.60	0.45	0.43	0.39	0.38	0.36	0,34	0.00	2.34	2.68	2.78	1.90
3	0.00	1.92	1.11	0.86	0.81	0.83	0.68	0.65	0,61	0.00	4.59	5.03	5.23	3.60
4	0.00	3.16	1.93	1.46	1.33	1.23	1.12	1.09	1,01	0.00	7.86	8.37	8.70	6.05
5	0.00	5.02	2.97	2.28	2.07	1.92	1.77	1.71	1,61	0.00	11.98	12.75	13.23	9.30
6	0.00	6.89	4.16	3.21	2.91	2.67	2.41	2.27	2,16	0.00	16.46	18.18	18.90	12.90
7	0.00	9.28	5.42	4.13	3.87	3.64	3.25	3.10	2,91	0.00	21.75	24.02	24.74	17.20
8	0.00	11.05	6.45	4.92	4.55	4.38	3.92	3.73	3,46	0.00	26.18	28.92	30.31	20.70
9	0.00	12.68	7.31	5.57	5.28	4.80	4.43	4.27	3,92	0.00	29.60	32.40	33.38	23.20
10	0.00	13.34	7.81	5.96	5.52	5.08	4.74	4.41	4,19	0.00	30.98	33.92	35.25	24.50
11	0.00	13.50	7.79	6.00	5.62	5.18	4.78	4.52	4,37	0.00	32.19	34.60	36.63	25.00
12	0.00	13.50	7.79	6.00	5.62	5.18	5.25	4.52	4,37	0.00	32.19	34.60	36.63	25.00
бактерицидная активность, %														
		46	69	76	78	79	79	82	83	100	-29	-38	-47	

Таблица В.6 – Данные по кинетике роста (мл) СВБ *Desulfobacter* в присутствии соединений **284**

Концентрация 284 в среде, г/л														
C _{284а} , г/л	0.00	0.01	0.02	0.045	0.06	0.08	0.10	0.12	0.14	0.17	0.20	0.22	0.24	контроль
сутки	Концентрация биомассы, г/л													
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1	0.00	0.45	0.18	0.099	0.09	0.09	0.08	0.08	0.07	0.06	0.05	0.04	0.03	0.90
2	0.00	0.95	0.38	0.21	0.19	0.18	0.17	0.16	0.15	0.13	0.095	0.08	0.06	1.90
3	0.00	1.80	0.72	0.40	0.36	0.34	0.32	0.31	0.20	0.25	0.18	0.14	0.11	3.60
4	0.00	3.03	1.21	0.67	0.605	0.57	0.54	0.51	0.48	0.42	0.30	0.24	0.18	6.05
5	0.00	4.65	1.86	1.023	0.93	0.88	0.84	0.7905	0.74	0.65	0.47	0.37	0.28	9.30
6	0.00	6.45	2.58	1.42	1.29	1.23	1.16	1.096	1.03	0.90	0.65	0.52	0.39	12.90
7	0.00	8.60	3.44	1.90	1.72	1.63	1.55	1.46	1.38	1.20	0.86	0.69	0.52	17.20
8	0.00	10.35	4.14	2.28	2.07	1.97	1.87	1.76	1.66	1.45	1.035	0.83	0.62	20.70
9	0.00	11.60	4.64	2.56	2.32	2.204	2.09	1.97	1.86	1.62	1.16	0.93	0.70	23.20
10	0.00	12.25	4.90	2.695	2.45	2.3275	2.205	2.0825	1.96	1.715	1.225	0.98	0.735	24.50
11	0.00	12.25	4.90	2.70	2.45	2.36	2.21	2.08	1.96	1.72	1.225	0.98	0.74	25.00
12	0.00	12.50	5.00	2.75	2.5	2.38	2.25	2.13	2.00	1.75	1.25	1.00	0.75	25.00
бактерицидная активность, %														
		50	80	89	90	90	91	91	92	93	95	96	97	

Таблица В.7 – Данные по кинетике роста (мл) СВБ *Desulfobacter* в присутствии соединений **284а**

Концентрация 284а в среде, г/л														
C _{284а} , г/л	0.00	0.01	0.02	0.045	0.06	0.08	0.10	0.12	0.14	0.17	0.20	0.22	0.24	контроль
сутки	Концентрация биомассы, г/л													
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1	0.00	0.42	0.17	0.095	0.09	0.08	0.078	0.07	0.07	0.06	0.04	0.035	0.03	0.90
2	0.00	0.89	0.36	0.20	0.18	0.17	0.16	0.164	0.15	0.13	0.09	0.07	0.05	1.90

Продолжение табл. В.7

3	0.00	1.73	0.68	0,38	0.35	0,33	0.31	0.29	0.28	0.24	0.17	0.14	0.10	3.60
4	0.00	2.9	1.19	0,64	0.58	0,55	0.52	0.49	0.46	0.416	0.29	0.23	0.17	6.05
5	0.00	4.51	1.79	0.98	0.89	0,85	0.80	0.76	0.71	0.62	0.45	0.36	0.27	9.30
6	0.00	6.13	2.48	1.36	1.24	1.18	1.11	1.05	0.99	0.878	0.62	0.5	0.37	12.90
7	0.00	8.34	3.37	1.82	1.65	1.57	1.49	1.40	1.32	1.16	0.83	0.66	0.5	17.20
8	0.00	9.94	3.97	2.19	1.99	1.89	1.79	1.69	1.59	1.39	0.99	0.79	0.6	20.70
9	0.00	11.14	4.5	2.45	2.23	2.12	2.00	1.89	1.78	1.564	1.11	0.89	0.67	23.20
10	0.00	11.76	4.75	2.59	2.35	2.23	2.12	2.00	1.88	1.65	1.18	0.94	0.71	24.50
11	0.00	12.13	4.8	2.64	2.4	2.28	2.16	2.04	1.92	1.68	1.20	0.96	0.72	25.00
12	0.00	12.13	4.8	2.64	2.4	2.28	2.16	2.04	1.92	1.68	1.20	0.96	0.72	25.00
бактерицидная активность, %														
		51	81	89	90	91	91	92	92	93	95	96	97	

Таблица В.8 – Данные по кинетике роста (мл) СВБ *Desulfobacter* в присутствии соединения **283**

C ₂₈₃ , г/л	0,01	0,02	0,045	0,06	0,07	0,1	0,12	0,14	0,17	0,2	0,25	0,3	контроль
сутки													
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1	0.73	0.62	0.47	0.44	0.08	1.06	1.13	1.20	1.28	1.34	1.46	1.56	0.90
2	1.54	1.31	0.99	0.93	0.17	2.24	2.39	2.53	2.70	2.83	3.08	3.29	1.90
3	2.92	2.48	1.87	1.76	0.32	4.25	4.54	4.79	5.11	5.36	5.83	6.23	3.60
4	4.90	4.17	3.15	2.96	0.54	7.14	7.62	8.05	8.59	9.01	9.80	10.47	6.05
5	7.53	6.42	4.84	4.56	0.84	10.97	11.72	12.37	13.21	13.86	15.07	16.09	9.30
6	10.45	8.90	6.71	6.32	1.16	15.22	16.25	17.16	18.32	19.22	20.90	22.32	12.90
7	13.93	11.87	8.94	8.43	1.55	20.30	21.67	22.88	24.42	25.63	27.86	29.76	17.20
8	16.77	14.28	10.76	10.14	1.86	24.43	26.08	27.53	29.39	30.84	33.53	35.81	20.70
9	18.79	16.01	12.06	11.37	2.09	27.38	29.23	30.86	32.94	34.57	37.58	40.14	23.20

Продолжение табл. В.8

10	19.85	16.91	12.74	12.01	2.21	28.91	30.87	32.59	34.79	36.51	39.69	42.39	24.50
11	20.25	17.25	13.00	12.25	2.25	29.50	31.50	33.25	35.50	37.25	40.50	43.25	25.00
12	20.25	17.25	13.00	12.25	2.25	29.50	31.50	33.25	35.50	37.25	40.50	43.25	25.00
Бактерицидная активность, %													
	19	31	48	51	91	-18	-26	-33	-42	-49	-62	-73	

Таблица В.9 – Данные по кинетике роста (мл) СВБ *Desulfobacter* в присутствии соединений **283a**

С _{283a} , г/л	0.01	0.02	0.045	0.06	0.07	0.1	0.12	0,14	0,17	0,2	0,25	0,3	контроль
сутки													
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1	0.66	0.57	0.42	0.40	0.00	1.15	1.24	1.30	1.39	1.48	1.58	1.68	0.90
2	1.40	1.20	0.89	0.84	0.00	2.42	2.61	2.74	2.94	3.11	3.34	3.55	1.90
3	2.65	2.27	1.69	1.59	0.00	4.59	4.94	5.19	5.57	5.90	6.33	6.73	3.60
4	4.46	3.82	2.85	2.67	0.00	7.71	8.31	8.73	9.36	9.92	10.63	11.30	6.05
5	6.86	5.87	4.38	4.10	0.00	11.85	12.77	13.42	14.39	15.24	16.35	17.38	9.30
6	9.51	8.14	6.07	5.69	0.00	16.44	17.72	18.62	19.97	21.14	22.67	24.10	12.90
7	12.68	10.86	8.09	7.59	0.00	21.92	23.62	24.82	26.62	28.19	30.23	32.14	17.20
8	15.26	13.07	9.74	9.13	0.00	26.38	28.43	29.87	32.04	33.93	36.38	38.68	20.70
9	17.10	14.65	10.92	10.23	0.00	29.57	31.86	33.48	35.91	38.02	40.78	43.35	23.20
10	18.06	15.47	11.53	10.80	0.00	31.22	33.65	35.35	37.92	40.16	43.06	45.78	24.50
11	18.43	15.78	11.77	11.03	0.00	31.86	34.34	36.08	38.70	40.98	43.94	46.71	25.00
12	18.43	15.78	11.77	11.03	0.00	31.86	34.34	36.08	38.70	40.98	43.94	46.71	25.00
Бактерицидная активность, %													
	26	37	53	56	100	-27	-37	-44	-55	-64	-76	-87	

Таблица В.10 – Данные по кинетике биodeградации нефти (мл) при добавлении в среду **277** и **277а**

Время, сутки	Конт-роль	277 C=0.30 г/л	277 C=0.25 г/л	277 C=0.20 г/л	277 C=0.10 г/л	277 C=0.06 г/л	277а C=0.30 г/л	277а C=0.25 г/л	277а C=0.20 г/л	277а C=0.10 г/л	277а C=0.06 г/л
		Биodeградация нефти, мл (остаточная концентрация нефти)					Биodeградация нефти, мл (остаточная концентрация нефти)				
0	125.00	125.00	125.00	125.00	125.00	125.00	125.00	125.00	125.00	125.00	125.00
1	123.68	122.78	122.92	123.09	124.65	124.55	122.56	122.75	122.91	125.00	124.59
2	122.21	120.31	120.61	120.98	124.25	124.05	119.88	120.26	120.65	125.00	124.13
3	119.71	116.11	116.69	117.38	123.78	123.20	115.12	115.87	116.63	125.00	123.40
4	116.10	110.05	111.03	112.19	123.60	121.98	108.87	109.63	110.91	125.00	122.34
5	111.32	102.02	103.53	105.31	123.38	120.35	99.53	101.60	103.54	125.00	120.87
6	106.03	93.13	95.22	97.68	123.24	118.55	89.63	91.81	94.94	125.00	119.32
7	99.71	82.51	85.29	88.46	123.09	116.40	78.68	81.72	84.41	125.00	117.34
8	94.56	73.24	76.47	80.71	122.99	114.65	68.46	71.62	75.84	125.00	115.68
9	90.88	66.71	70.59	74.63	122.96	113.40	59.72	66.24	69.59	125.00	114.56
10	88.97	63.82	67.88	72.50	122.94	112.75	57.82	63.09	68.29	125.00	114.10
11	88.24	63.24	67.28	72.06	122.94	112.50	57.65	62.03	67.29	125.00	113.76
12	88.24	63.24	67.28	72.06	122.94	112.50	57.65	62.03	67.29	125.00	113.76

Таблица В.11 – Данные по кинетике биодegradации нефти (мл) при добавлении в среду **279** и **279а**

Время, сутки	контроль	279 C=0.30 г/л	279 C=0.25 г/л	279 C=0.20 г/л	279 C=0.10 г/л	279 C=0.06 г/л	279а C=0.30 г/л	279а C=0.25 г/л	279а C=0.20 г/л	279а C=0.10 г/л	279а C=0.06 г/л
		Биодegradация нефти, мл (остаточная концентрация нефти)					Биодegradация нефти, мл (остаточная концентрация нефти)				
0	125.00	125.00	125.00	125.00	125.00	125.00	125.00	125.00	125.00	125.00	125.00
1	123.68	123.25	123.32	123.46	124.72	124.67	123.07	123.16	123.34	125.00	124.69
2	122.21	121.31	121.45	121.76	124.41	124.30	120.91	121.06	121.56	125.00	124.37
3	119.71	118.01	118.28	118.86	123.89	123.68	117.31	117.60	118.25	125.00	123.81
4	116.10	113.26	113.70	114.68	123,13	122,78	112.21	112.69	113.44	125.00	123.04
5	111.32	106.95	107.63	109,14	122.13	121.58	105.54	106.25	107.38	125.00	121.96
6	106.03	99.96	100.91	102.99	121.02	120.26	97.21	98.26	100.79	125.00	120.72
7	99.71	91.61	92.88	95.66	119.69	118.68	88.62	89.68	93.01	125.00	119.31
8	94.56	84.82	86.34	89.69	118.61	117.39	80.43	82.47	86.50	125.00	118.31
9	90.88	79.96	81.67	85.42	117.84	116.47	75.91	77.35	81.47	125.00	117.24
10	88.97	77.44	79,24	83.21	117.43	115.99	73.16	75.12	79.44	125.00	116.88
11	88.24	76.47	78.31	82.35	117.28	115.81	71.13	74.12	77.66	125.00	116.74
12	88.24	76.47	78.31	82.35	117.28	115.81	71.13	74.12	77.66	125.00	116.74

Таблица В.12 – Данные по кинетике биodeградации нефти (мл) при добавлении в среду **284** и **284а**

Время, сутки	контроль	284	284	284	284	284	284а	284а	284а	284а	284а
		C=0.24 г/л	C=0.22 г/л	C=0.20 г/л	C=0.10 г/л	C=0.06 г/л	C=0.24 г/л	C=0.22 г/л	C=0.20 г/л	C=0.10 г/л	C=0.06 г/л
		Биodeградация нефти, мл (остаточная концентрация нефти)					Биodeградация нефти, мл (остаточная концентрация нефти)				
0	125.00	125.00	125.00	125.00	125.00	125.00	125.00	125.00	125.00	125.00	125.00
1	123.6765	124.9603	124.9471	124.9338	124.8809	124.8676	124.9619	124.9492	124.9365	124.8856	124.8729
2	122.2059	124.9162	124.8882	124.8603	124.7485	124.7206	124.9195	124.8927	124.8659	124.7586	124.7318
3	119.7059	124.8412	124.7882	124.7353	124.5235	124.4706	124.8475	124.7967	124.7459	124.5426	124.4918
4	116.1029	124.7331	124.6441	124.5551	124.1993	124.1103	124.7438	124.6584	124.5729	124.2313	124.1459
5	111.3235	124.5897	124.4529	124.3162	123.7691	123.6324	124.6061	124.4748	124.3435	123.8184	123.6871
6	106.0294	124.4309	124.2412	124.0515	123.2926	123.1029	124.4536	124.2715	124.0894	123.3609	123.1788
7	99.70588	124.2412	123.9882	123.7353	122.7235	122.4706	124.2715	124.0287	123.7859	122.8146	122.5718
8	94.55882	124.0868	123.7824	123.4779	122.2603	121.9559	124.1233	123.8311	123.5388	122.3699	122.0776
9	90.88235	123.9765	123.6353	123.2941	121.9294	121.5882	124.0174	123.6899	123.3624	122.0522	121.7247
10	88.97059	123.9191	123.5588	123.1985	121.7574	121.3971	123.9624	123.6165	123.2706	121.8871	121.5412
11	88.23529	123.8971	123.5294	123.1618	121.6912	121.3235	123.9412	123.5882	123.2353	121.8235	121.4706
12	88.23529	123.8971	123.5294	123.1618	121.6912	121.3235	123.9412	123.5882	123.2353	121.8235	116.74

Таблица В.13 – Данные по кинетике биodeградации нефти (мл) при добавлении в среду **283**

C ₂₈₃ , г/л	0.01	0.02	0.045	0.06	0.07	0.1	0.12	0.14	0.17	0.2	0.25	0.3	контроль
сутки													
0	125.00	125.00	125.00	125.00	125.00	125.00	125.00	125.00	125.00	125.00	125.00	125.00	125.00
1	123.93	124.09	124.31	124.35	124.88	123.44	123.33	123.24	123.12	123.03	122.86	122.71	123.68
2	122.74	123.07	123.55	123.63	124.75	121.70	121.48	121.28	121.03	120.84	120.47	120.17	122.21

Продолжение табл. В.13

3	120.71	121.35	122.25	122.41	124.52	118.75	118.33	117.96	117.48	117.11	116.42	115.84	119.71
4	117.79	118.86	120.37	120.64	124.20	114.50	113.79	113.17	112.37	111.74	110.59	109.61	116.10
5	113.92	115.56	117.89	118.30	123.77	108.86	107.77	106.81	105.58	104.62	102.84	101.34	111.32
6	109.63	111.91	115.14	115.70	123.29	102.61	101.10	99.77	98.06	96.73	94.27	92.18	106.03
7	104.51	107.55	111.85	112.61	122.72	95.15	93.13	91.36	89.08	87.31	84.02	81.24	99.71
8	100.34	104.00	109.17	110.08	122.26	89.08	86.64	84.51	81.77	79.64	75.69	72.34	94.56
9	97.36	101.46	107.26	108.28	121.93	84.74	82.01	79.62	76.55	74.16	69.73	65.98	90.88
10	95.82	100.14	106.26	107.35	121.76	82.49	79.60	77.08	73.84	71.32	66.63	62.67	88.97
11	95.22	99.63	105.88	106.99	121.69	81.62	78.68	76.10	72.79	70.22	65.44	61.40	88.24
12	95.22	99.63	105.88	106.99	121.69	81.62	78.68	76.10	72.79	70.22	65.44	61.40	88.24

Таблица В.14 – Данные по кинетике биodeградации нефти (мл) при добавлении в среду **283а**

С _{283а} , г/л	0.01	0.02	0.045	0.06	0.07	0.1	0.12	0.14	0.17	0.2	0.25	0.3	контроль
сутки													
0	125.00	125.00	125.00	125.00	125.00	125.00	125.00	125.00	125.00	125.00	125.00	125.00	125.00
1	124.02	124.16	124.38	124.42	125.00	123.31	123.18	123.09	122.95	122.83	122.67	122.53	123.68
2	122.94	123.24	123.69	123.77	125.00	121.44	121.16	120.97	120.68	120.42	120.09	119.78	122.21
3	121.10	121.66	122.51	122.67	125.00	118.25	117.73	117.36	116.81	116.32	115.69	115.11	119.71
4	118.44	119.38	120.81	121.08	125.00	113.66	112.78	112.16	111.23	110.42	109.36	108.38	116.10
5	114.92	116.37	118.56	118.97	125.00	107.57	106.22	105.26	103.83	102.58	100.96	99.45	111.32
6	111.02	113.02	116.07	116.63	125.00	100.82	98.95	97.62	95.64	93.91	91.66	89.56	106.03
7	106.36	109.03	113.10	113.85	125.00	92.77	90.26	88.50	85.85	83.54	80.54	77.74	99.71
8	102.56	105.78	110.67	111.58	125.00	86.21	83.19	81.07	77.88	75.11	71.49	68.12	94.56
9	99.85	103.46	108.94	109.95	125.00	81.52	78.14	75.77	72.19	69.08	65.03	61.25	90.88
10	98.44	102.25	108.04	109.11	125.00	79.08	75.52	73.01	69.23	65.95	61.67	57.68	88.97
11	97.90	101.79	107.70	108.79	125.00	78.15	74.51	71.95	68.10	64.74	60.38	56.31	88.24
12	97.90	101.79	107.70	108.79	125.00	78.15	74.51	71.95	68.10	64.74	60.38	56.31	88.24

ВЫВОДЫ

1). Соединения **279**, **279а** ингибируют рост СВБ *Desulfobacter* в зоне низких концентраций в интервале $C = 0.01-0.17$ г/л до $C = 0.17$ г/л. Бактерицидная активность по сравнению с контролем для соединений **279** и **279а** больше на 88% и 100% соответственно. Увеличение концентрации **279**, **279а** приводит к усилению роста культуры. Интенсификация роста в зоне $C = 0,2-0,3$ г/л для **279** и **279а** соответственно 16÷32% и 29-46%. Соединения **279**, **279а** обеспечивают полную деградацию нефти при $C = 0.17$ г/л.

2). Соединения **277**, **277а** ингибируют рост СВБ *Desulfobacter* в зоне низких концентраций в интервале $C = 0.01-0.09$ г/л до $C = 0.01$ г/л. Бактерицидная активность по сравнению с контролем для соединений **277** и **277а** больше на 94% и 100% соответственно. Увеличение концентрации **277**, **277а** приводит к усилению роста культуры. Интенсификация роста в зоне $C = 0,2-0,3$ г/л для **277** и **277а** соответственно (44-68% и 57-83 %). Соединения **277**, **277а** обеспечивают полную деградацию нефти при $C = 0.10$ г/л.

3). Соединения **284** и **284а** ингибируют рост культуры в зоне низких (0.02-0.1-г/л) и высоких (0.12-0.24г/л) концентраций, а бактерицидная активность в этих интервалах колеблется в пределах 80-97%. Степень ингибирования одинакова для **284** и **284а** при добавлении их одинаковых концентраций. При $C < 0.02$ г/л происходит резкое снижение бактерицидной активности до 50%. Соединения **284** и **284а** являются бактерицидами в широкой области концентраций и обеспечивают деградацию нефти в зоне низких и высоких концентраций $0.06\text{г/л} \leq C \leq 0.24\text{г/л}$.

4). Соединения **283** и **283а** проявляют бактерицидную активность в зоне низких концентраций в узком интервале $0.045\text{г/л} \div 0.07\text{г/л}$. Наивысшая бактерицидная активность наблюдается при 0.07г/л , составляя соответственно 91% и 100 % для соединений **283** и **283а**. С увеличением $C > 0.07\text{г/л}$ бактерицидная активность соединений плавно снижается, становясь отрицательной. Соединения **283** и **283а** обеспечивает полную деградацию нефти в области концентраций, равных $C = 0.07\text{г/л}$.

Заместитель директора ООО «НПЦЭК»



Курашов В.М.

Кандидат химических наук,
доцент кафедры НХ ФГБОУ ВО «КНИТУ»



Гусева Е.В.



АКТ ИСПЫТАНИЙ

Комиссия в составе директора ООО «Научно-производственный центр Экологический консорциум» (далее - ООО «НПЦЭК») Сахно Т.В., заместителя директора ООО «НПЦЭК» Курашова В.М. и кандидата химических наук, доцента кафедры неорганической химии имени профессора Н.С. Ахметова. ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский университет» (далее – кандидат химических наук, доцент кафедры НХ ФГБОУ ВО «КНИГУ») Гусевой Е.В. составила настоящий акт об испытаниях бактерицидного действия соединений **18СК6, DB18CR, 8, 12**, проведенных в период времени 20.11.2006 – 20.11.2019 гг. Условные обозначения: **контроль - 287, 18CR6–281; 8 – 281а; DB18CR6–280; 12–280а.**

При оценке бактерицидной активности в качестве тест-объектов использована чистая культура сульфатовосстанавливающих бактерий (СВБ) *Desulfobacter*, выделенная из добывающих скважин Ромашкинского нефтяного месторождения РТ. Оценка бактерицидной активности проводилась в три этапа.

Этап 1. На первом этапе проведена работа по подготовке культуры СВБ *Desulfobacter*, выделенной из Ромашкинского месторождения РТ. Мы подбирали оптимальные условия для жизнедеятельности бактерий путем подбора питательной среды и адаптации выделенных микроорганизмов к условиям опытов. Для развития активной чистой культуры СВБ *Desulfobacter* готовили питательные среды следующего состава:

Среда А: KH_2PO_4 — 0.5г; NH_4Cl — 1.0г; Na_2HPO_4 — 0.5г; Na_2SO_4 — 1.0г; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — 0.1г; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 2.0г; дистиллированная вода — 980.0 мл;

Среда В: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 0.5г; дистиллированная вода — 10.0мл.

Автоклавирование растворов А и В проводили отдельно в течение 15 минут при температуре 121°C. Затем раствор А охлаждали; при этом раствор А барботировали газообразным азотом. После этого к раствору А приливали раствор В при постоянном помешивании, барботируя, до образования устойчивой эмульсии. С помощью раствора NaOH доводили pH смеси растворов до значения 6.8-7.8.

Этап 2-3. Бактерицидную активность оценивали, наблюдая за кинетикой роста культуры СВБ *Desulfobacter*. Для этих целей определяли концентрацию биомассы в среде по оптической плотности с пересчетом на вес абсолютно сухой биомассы (АСБ) по калибровочному графику¹³.

¹³ Мухаметшина, А.М.. Разработка технологии получения высокоэффективного биологически активного вещества «тримиксан» широкого спектра действия дисс. к.х.н., 2008. - 150с.

Проводили два параллельных опыта: контроль - в отсутствие исследуемых соединений и опыты в присутствии исследуемых соединений.

В контрольном опыте (**287**) в питательную среду добавлялось 10% культуры *Desulfobacter*. В опытах в присутствии **281, 281a, 280, 280a** в питательную среду с 10% активной культуральной среды также добавляли испытуемые соединения следующих концентраций: С = 0.01 г/л; 0.3 г/л. Наблюдения вели в течение 12 суток или 12 месяцев. В случае наблюдений в течение 12 месяцев вносились дополнительные количества питательной среды после 12 дней наблюдений. Клетки для наблюдений отбирали в экспоненциальной фазе роста. Количество культуральной среды в каждом опыте составляло 2 литра. В случае наблюдений в течение 12 дней отбор проб для анализов проводили в течение десяти суток. Провели шесть независимых опытов, которые повторяли дважды. В случае наблюдений в течение 12 месяцев отбор проб для анализов проводили на десятые сутки перед внесением дополнительных количеств питательной среды. Исследуя кинетику биodeградации по количеству деградировавшей нефти, оценивали бактерицидную активность (S) по формуле:

$$S = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \cdot 100\%;$$

где С₁ – количество нефти в контролируемой пробе, мл; С₂– количество нефти в исследуемой пробе, мл.

О деструктивной способности микроорганизмов (степени биodeградации нефти) судили по остаточному объему нефти в среде. Исследования проводили на водонефтяной эмульсии в присутствии **281, 281a, 280, 280a** в условиях, приведенных в таблице В.15. Параллельно проводились контрольные исследования в тех же условиях. Наблюдения велись в течение 12 суток. Весовым методом определяли остаточное содержание нефти в среде. По убыли веса нефти судили о деструктивной способности микроорганизмов.

Таблица В.15 – Условия контроля и опыта

Контроль	Опыты
-	281, 281a, 280, 280a
NaCl (С = 15%)	NaCl (С = 15%)
рН среды 6.8-7.8	рН среды 6.8-7.8
10% активной культуральной среды с СВБ <i>Desulfobacter</i>	10% активной культуральной среды с СВБ <i>Desulfobacter</i>
Чистая нефть, С= 700 г/л.	Чистая нефть, С= 700 г/л.
НПСВ	НПСВ

В таблицах В.16-В.19 приведены данные по кинетике потребления нефти культурой СВБ *Desulfobacter* при минимальной концентрации 0.01 г/л и максимальной концентрации 0.3 г/л.

Таблица В.16 – Данные по кинетике потребления нефти (мл) и кинетике биodeградации нефти (мл) № 287, 281, 281а (C=0.3 г/л)

Время, сутки	№ 287 (контроль)			№ 281			№ 281а		
	Кинетика потребления нефти	Кинетика биodeградации нефти	% биodeградации	Кинетика потребления нефти	Кинетика биodeградации нефти	% биodeградации	Кинетика потребления нефти	Кинетика биodeградации нефти	% биodeградации
0	700.0	0.0	0.0	700.0	0.0	0.0	700.0	0.0	0.0
1	534.9	165.1	23.6	697.9	2.1	0.3	700.0	0,0	0.0
2	259.3	405.0	57.9	691.6	8.4	1.2	692.44	7.56	1.1
3	244.2	455.8	65.1	683.6	16.4	2.3	684.9	15.1	2.2
4	229.2	470.8	67.3	678.2	21.8	3.1	680.2	19.8	2.8
5	215.6	490.2	70.0	670.2	29.8	4.3	672.3	27.7	4.0
6	123.0	532.0	76.0	660.1	39.9	5.7	662.5	37.5	5.4
7	113.3	570.1	81.4	628.4	71.6	10.2	634.1	65.9	9.4
8	100.0	600.0	85.7	593.6	106.4	15.2	601.0	99.0	14.1
9	75.1	632.1	90.3	558.1	141.9	20.3	567.9	132,1	18.9
10	66.2	660.3	94.3	539.6	160.4	22.9	550.8	149,2	21.3
11	0.0	700.0	100.0	533.5	166.5	23.8	546.5	153,5	21.9
12	0.0	700.0	100.0	533.5	166.5	23.8	546.5	153,5	21.9

Таблица В.17 – Данные по кинетике потребления нефти (мл) и кинетике биodeградации нефти (мл) № 287, 280, 280а (C=0.3 г/л)

Время, сутки	№ 287 (контроль)			№ 280			№ 280а		
	Кинетика потребления нефти	Кинетика биodeградации нефти	% биodeградации	Кинетика потребления нефти	Кинетика биodeградации нефти	% биodeградации	Кинетика потребления нефти	Кинетика биodeградации нефти	% биodeградации
0	700.0	0.0	0.0	700.0	0.0	0.0	700.0	0.0	0.0
1	534.9	165.1	23.6	692.0	8.0	1.1	692.72	7.28	1.0
2	259.3	405.0	57.9	687.6	12.4	1.8	688.3	11.7	1.7

Продолжение табл. В.17

3	244.2	455.8	65.1	683.8	16.2	2.3	684.9	15.1	2.2
4	229.2	470.8	67.3	681.6	18.4	2.6	683.4	16.6	2.4
5	215.6	490.2	70.0	676.8	23.2	3.3	678.6	21.4	3.1
6	123	532	76.0	664.5	35.5	5.1	667	33	4.7
7	113.3	570.1	81.4	625.6	74.4	10.6	633.8	66.2	9.5
8	100	600	85.7	597.9	102.1	14.6	606.5	93.5	13.4
9	75.1	632.1	90.3	573.1	126.9	18.1	584.5	115.5	16.5
10	66.2	660.3	94.3	561.1	138.9	19.8	572.2	127.8	18.3
11	0.0	700	100.0	559.5	140.5	20.1	571.8	128.2	18.3
12	0.0	700	100.0	559.5	140.5	20.1	571.8	128.2	18.3

Таблица В.18 – Данные по кинетике потребления нефти (мл) и кинетике биодegradации нефти (мл) № 287, 281, 281a (C = 0.01 г/л)

Время, сутки	№ 287 (контроль)			№ 281			№ 281a		
	Кинетика потребления нефти,	Кинетика биодegradации и нефти	% биодegradации	Кинетика потребления нефти	Кинетика биодegradации нефти	% биодegradации	Кинетика потребления нефти	Кинетика биодegradации нефти,	% биодegradации
0	700.0	0.0	0.0	700	0.0	0.0	700.0	0.0	0.0
1	534.9	165.1	23.6	700	0.0	0.3	700.0	0.0	0.0
2	259.3	405	57.9	698.44	1.56	1.2	698.53	1.47	1.1
3	244.2	455.8	65.1	691.5	8.5	2.3	692.1	7.9	2.2
4	229.2	470.8	67.3	686.4	13.6	3.1	687.5	12.5	2.8
5	215,6	490.2	70.0	681.6	18.4	4.3	683.3	16.7	4.0
6	123	532	76.0	670.8	29.2	5.7	672.5	27.5	5.4
7	113.3	570.1	81.4	600.0	100.0	10.2	610.0	90.0	9.4

Продолжение табл. В.18

8	100.0	600.0	85.7	579.6	120.4	15.2	588.0	112.0	14.1
9	75.1	632.1	90.3	567.1	132.9	20.3	575.1	124.9	18.9
10	66.2	660.3	94.3	556.6	143.4	22.9	568.1	131.9	21.3
11	0.0	700.0	100,0	544,8	155.2	23.8	560.3	139.7	21.9
12	0.0	700.0	100,0	542.7	157.3	23.8	560.1	139.9	21.9

Таблица В.19 – Данные по кинетике потребления нефти (мл) и кинетике биодegradации нефти (мл) № 287, 280, 280а (C = 0.01 г/л)

Время, сутки	№ 287 (контроль)			№ 280			№ 280а		
	Кинетика потребления нефти, мл	Кинетика биодegradация, %	% биодegradации	Кинетика потребления нефти, мл	Кинетика биодegradации	% биодegradации	Кинетика потребления нефти, мл	Кинетика биодegradации	% биодegradации
0	700.0	0.0	0.0	700.0	0.0	0.0	700.0	0.0	0.0
1	534.9	165.1	23.6	696.28	3.72	1.1	699.55	0.45	1.0
2	259.3	405.0	57.9	696.28	3.72	1.8	699.53	0.47	1.7
3	244.2	455.8	65.1	695.21	4.79	2.3	695.6	4.4	2.2
4	229.2	470.8	67.3	695.07	4.93	2.6	695.4	4.6	2.4
5	215.6	490.2	70.0	693.85	6.15	3.3	694.4	5.6	3.1
6	123.0	532.0	76.0	679.69	20.31	5.1	681.5	18.5	4.7
7	113.3	570.1	81.4	610.9	89.1	10.6	619.0	81.0	9.5
8	100.0	600.0	85.7	592.0	108.0	14.6	602.8	97.2	13.4
9	75.1	632.1	90.3	580.2	119.8	18.1	592.8	107.2	16.5
10	66.2	660.3	94.3	579.92	120.08	19.8	589.5	110.5	18.3
11	0.0	700.0	100.0	571.8	128.2	20.1	583.3	116.7	18.3
12	0.0	700.0	100.0	571.8	128.2	20.1	583.3	116.7	18.3

ВЫВОДЫ

На нефтепромыслах РТ в качестве бактерицида используется формалин, проявляющий активность 80-85% при $C = 0.1$ г/л. По сравнению с формалином соединения **281**, **281a** и **280**, **280a** проявляют высокую бактерицидную активность (соответственно 77.5%, 80% и 82%, 83%) в зоне более низких концентраций на порядок при $C = 0.01$ г/л.

Бактерицидная активность **281**, **281a** и **280**, **280a** при $C = 0.3$ г/л составляет соответственно 76%, 78% и 80%, 82%. Таким образом, более высокая бактерицидная активность **281**, **281a** и **280**, **280a** проявляется в зоне низких концентраций. Однако эти изменения по сравнению с бактерицидной активностью **281**, **281a** и **280**, **280a** при $C = 0.3$ г/л практически незаметны и составляют 1-2%.

Различия в бактерицидной активности между **280** и **281**, **280a** и **281a** составляют ~ 5-6%.

Заместитель директора ООО «НПЦЭК»



Курашов В.М.

Кандидат химических наук,
доцент кафедры НХ ФГБОУ ВО «КНИТУ»



Гусева Е.В.