

УДК 541.6:541.49:542.61

ТИАКАЛИКС[4]АРЕНЫ: ЭКСТРАКЦИЯ ПАЛЛАДИЯ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ

© 2011 В.Г. Торгов¹, Л.Н. Мазалов^{1,2}, Г.А. Костин^{1,2}, Т.В. Ус¹, Т.М. Корда¹,
Н.А. Крючкова^{1,2*}, Е.В. Коротаев¹, А.Д. Федоренко¹, А.Б. Драпайло³

¹Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

²Новосибирский государственный университет

³Институт органической химии НАН Украины, Киев

Статья поступила 30 ноября 2010 г.

Проведено сопоставление экстрагируемости нитрокомплексов палладия с зарядовым состоянием атомов серы и кислорода в тиакаликс[4]аренах в конформациях *конус* и *1,3-альтернат*. Результаты РФЭС и РЭС исследований свидетельствуют о наличии на мостиковых атомах серы значительной электронной плотности, обусловленной вкладом *3p*-АО серы в верхние занятые МО молекул. Последовательность изменения электронной плотности на атомах серы в ряду каликсарентиоэфир > тиакаликсарены > диалкилсульфиды ((C₁₀H₂₁)₂S) > (C₆H₅)₂S не полностью совпадает с изменением их экстракционной способности, что может быть обусловлено разной природой и стехиометрией образующихся комплексов палладия.

Ключевые слова: тиакаликс[4]арены, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгеновская эмиссионная спектроскопия, метод DFT, экстракция, палладий, азотно-кислые растворы.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие тиакаликсарены (ТКА) рассматриваются как новое поколение макроциклических лигандов, существенно отличающихся от классических каликсаренов [1—3]. Увеличение размеров кольца в тиакаликсаренах обуславливает более высокую склонность к включению органических молекул и многообразие составов комплексов включения гость:хозяин (от 1:2 до 2:1) по сравнению с типичными для каликсаренов (КА) составами 1:1; изменяется также стехиометрия комплексов металлов с ТКА [4]. Вследствие электронного влияния мостиковых атомов серы в тиакаликсаренах возможно также прямое нуклеофильное замещение метокси-групп нижнего обода на амидные или аминные [1]. Эти размерные и электронные отличия ТКА вызывают повышение констант кислотности ОН-групп на 2—4 порядка. Поэтому появляется возможность извлечения многих металлов за счет хелатообразования с депротонированными феноксидными группами и участием в ряде случаев мостиковых атомов серы тиакаликсаренов [2, 3]. Круг экстрагентов и извлекаемых металлов существенно расширяется при окислении мостиковых атомов серы до сульфоксидов (ТКСО) и сульфонов (ТКСФ) [1, 2]. Экстракция некоторых халькофильных металлов изменяется в ряду макроциклов ТКА—ТКСО—ТКСФ аналогично ряду ациклических экстрагентов R₂S > R₂SO > R₂SO₂ [5], для которых по данным рентгеноспектральных исследований уменьшение экстракционных свойств связано с уменьшением отрицательного заряда на атомах серы [6].

Зарядовое состояние атомов серы в ТКА и их производных ранее не исследовалось. В настоящей работе были получены рентгеновские фотоэлектронные спектры внутренних уровней

* E-mail: knatali@ngs.ru

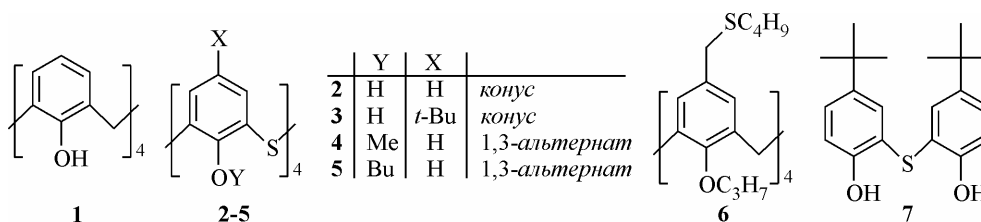


Рис. 1. Экстрагенты, используемые в работе

атомов серы $S(2p_{3/2,1/2})$ и кислорода $O(2p_{3/2,1/2})$, рентгеновские эмиссионные $K_{\alpha_{12}}$ -линии, соответствующие рентгеновским переходам между внутренними $2p$ - и $1s$ -уровнями серы, а также рентгеновские эмиссионные K_{β} -спектры, соответствующие рентгеновским переходам между внутренними $3p$ - и $1s$ -уровнями серы. На основе изучения химических сдвигов внутренних уровней атомов возможно определение характера распределения электронной плотности на атомах серы и кислорода (эффективный заряд) в тиакаликсаренах с различными заместителями и различной конформации.

Проведение корреляций между рентгеноспектральными характеристиками атомов серы тиакаликсаренов и их экстракционной способностью корректно при извлечении металлов только из кислых растворов вследствие подавления протекающих в нейтральных и щелочных растворах процессов обмена протонов на катионы металлов. Литературные сведения по экстракции металлов ТКА из кислых растворов немногочисленны. Поэтому была изучена экстракция нитритных комплексов палладия тиакаликсаренами (в сравнении с каликс[4]арентиоэфирами [7]) из азотно-кислых растворов, представляющая, кроме того, самостоятельный интерес для извлечения осколочного палладия.

Таким образом, целью проведенного исследования является сопоставление зарядового состояния атомов серы в тиакаликс[4]аренах в конформациях *конус* и *1,3-альтернат* и каликс[4]арентиоэфирах в конформации *конус* (рис. 1) с экстрагируемостью нитрокомплексов палладия из азотно-кислых растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реагенты, использованные в работе, имели квалификацию не ниже ЧДА. Тиакаликсарены были получены по описанным методикам [8—11]. Растворы тиакаликсаренов для экстракции готовили по точным навескам. Для сравнения исследовали также ациклический 2,2-тиобис(4-*трет*-бутил)фенол (7) и дифенилсульфид (ДФС). В качестве разбавителей применяли толуол и дихлорэтан (ДХЭ) квалификации ХЧ, растворимость тиакаликсаренов в которых не превышает 10 ммоль/л.

Растворы для экстракции готовили смешением аликвотных частей водного раствора синтезированного комплекса палладия $K_2[Pd(NO_2)_4]$ с растворами NaOH или HNO_3 . Равные объемы водной и органической фаз интенсивно перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре. Анализ растворов и сопряженных фаз проводили атомно-абсорбционным методом (Hitachi Z-8000) в пламени ($>0,1$ мкг/мл) или графитовом атомизаторе ($>0,001$ мкг/мл). По результатам анализа рассчитывали: процент извлечения относительно исходной концентрации палладия E_{Pd} , %; коэффициент распределения D_{Pd} и величины макроциклического эффекта (МЭ) как отношение величины D_{Pd} для макроцикла и его монодентатного аналога при одинаковых молярных концентрациях атомов серы. Погрешность определения констант экстракции охарактеризована доверительным интервалом при $P = 0,95$.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры были записаны на электронном спектрометре ESCA-Spexs с использованием немонахроматизированного излучения AlK_{α} ($h\nu = 1486,6$ эВ). Перед съемкой порошковые образцы были размолоты в агатовой ступке и нанесены на двусторонний проводящий углеродный скотч. Для калибровки фотоэлектронных линий применяли метод внутреннего стандарта, в качестве которого использовали линию $C1s$ с $E_{св} = 284,9$ эВ.

Для детального анализа химического состава образцов применяли разложение спектров на индивидуальные составляющие. После вычитания фона по методу Ширли экспериментальную кривую раскладывали на ряд линий, соответствующих фотоэмиссии электронов с внутренних уровней атомов в различном химическом окружении [12]. Точность измерения положения линии для изученных спектров составляла 0,1—0,15 эВ.

Рентгеновские флуоресцентные эмиссионные $S(K\alpha_{12})$ - и $S(K\beta)$ -спектры были получены на рентгеновском ультрамягком спектрометре "Стеарат". В качестве кристалл-анализатора использовали кристалл кварца (1340). Режим работы рентгеновской трубки $V = 8$ кВ, $I = 100$ мА. Изучаемое вещество наносили на вторичный анод рентгеновской трубки.

Спектры регистрировали пропорциональным счетчиком с аргон-метановым наполнением и записывали самописцем при сканировании счетчика по фокальному кругу спектрометра. Результирующие спектры являлись результатом усреднения 3—5 экспериментальных сканов при соблюдении постоянства режимов работы рентгеновской трубки. Разрешение спектрометра в исследуемой спектральной области $E/\Delta E \sim 5 \cdot 10^3$.

Модельные квантово-химические расчеты электронного строения свободных молекул тиакаликс[4]аренов в конформациях *конус* и *1,3-альтернат* проводили в программном комплексе Jaguar 6.5, Shrodinger Inc. [13]. Для оптимизации геометрии молекул тиакаликс[4]аренов был выбран метод теории функционала плотности (DFT) с гибридным обменно-корреляционным функционалом B3LYP [14, 15], используемый базис M6-31G(TM)+* [16]. Заряды на атомах, входящих в состав тиакаликс[4]аренов, определяли методом электростатического потенциала (МЭП) [17, 18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее [5] было показано, что координационная экстракция благородных металлов (Pd, Ag, Au) монодентатными органическими сульфидами в форме $[M(R_2S)_n A_m]$ ($n, m = 1—3$, $A = Cl, NO_3, NO_2$) возрастает симбатно с увеличением донорных свойств атома серы в ряду диалкил > алкиларил > диарилсульфиды (величина энергетических смещений в $K_{\alpha_{12}}$ -спектрах изменяется от $-0,1$ до $+0,02$ эВ [6]). Схожие зависимости обнаружены и для каликсарентиоэфиров. Замена в верхнем ободе каликс[4]арентиоэфира **6** алкильных групп в верхнем ободе на толильные приводит к уменьшению экстракции палладия и серебра из азотно-кислых растворов [7].

Зарядовое состояние атомов серы и кислорода в тиакаликс[4]аренах. Энергетическое положение основного уровня атома в молекуле зависит непосредственно как от эффективного заряда атома, так и от характера внешнего окружения. Соответствующая зависимость имеет вид $\varepsilon = kq + \sum_{i=1} \frac{q_i}{R_i}$, где первое слагаемое зависит от эффективного заряда непосредственно на

атоме, второе слагаемое описывает взаимодействие внутреннего уровня с зарядами, сосредоточенными на атомах ближайшего окружения [19]. Учитывая, что эти два слагаемых имеют противоположные знаки, а второе слагаемое обычно меньше, чем первое, можно ожидать, что наблюдаемые различия в энергиях $2p$ -уровней серы обусловлены различием зарядовых состояний атома серы для конформаций *конус* и *1,3-альтернат*.

Как следует из рентгеновских фотоэлектронных спектров, энергии связи $2p$ -уровня атома серы тиакаликс[4]аренов в конформациях *конус* (**2, 3**) и *1,3-альтернат* (**4, 5**) различаются (табл. 1) на величину $\Delta\varepsilon \sim 0,5$ эВ, превышающую экспериментальную ошибку измерения уровней. В первом случае энергии связи $2p$ -уровня серы несколько больше, что качественно согласуется с теоретическими расчетами (см. табл. 1). Более отчетливо это различие (на уровне 1 эВ) проявляется в энергиях связи уровней $O1s$ атома кислорода, которое также подтверждается квантово-химическим расчетом.

Таким образом, атомы серы, входящие в состав тиакаликс[4]аренов в конформации *конус* (**2, 3**) и имеющие большую энергию связи $2p$ -уровней, несут на себе меньшую электронную плотность, чем атома серы в тиакаликс[4]аренах в конформации "*1,3-альтернат*" (**4, 5**). Аноло-

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные и теоретические значения энергий $K_{\alpha_{12}}$ -линий серы (эВ) и заряды Q на атомах серы и кислорода для изучаемых тиокаликс[4]аренов (L)

L	S $2p_{3/2}$, эксп.	S $2p$, расч.	S($K_{\alpha_{12}}$), эксп.	S($K_{\alpha_{12}}$), расч.	$\Delta K_{\alpha_{12}}$, эксп.	$Q(S)$, расч.	O $1s$, эксп.	O $1s$, расч.	$Q(O)$, расч.
2	163,7	161,1	2307,07	2257,04	-0,17	-0,13	533,4	522,3	-0,42; -0,49
3	163,8	161,0	2306,99	2256,90	-0,25	-0,16	533,5	522,4	-0,38; -0,48
4	163,5	160,4	2307,07	2257,03	-0,17	-0,27	532,5	521,1	-0,30
5	163,55	160,7	2307,09	2257,06	-0,15	-0,29; -0,27	532,3	521,5	-0,30; -0,27

гично атомы кислорода в тиокаликс[4]аренах (4, 5) несут на себе большую электронную плотность по сравнению с тиокаликс[4]аренами 2 и 3, вероятно, за счет разрыва внутримолекулярных водородных связей в нижнем ободке.

Использование химических сдвигов внутренних рентгеновских переходов ($1s \rightarrow 2p$) $K_{\alpha_{12}}$ -линий для определения зарядового состояния атомов в молекулах и твердых телах широко используется для определения эффективных зарядов атомов. Обычно измеряют взаимное положение $K_{\alpha_{12}}$ -линии в некотором ряду молекул относительно выбранного реперного соединения, зарядовое состояние которого определено [20]. В настоящей работе зарядовое состояние атома серы в ряду тиокаликс[4]аренов определено относительно атомов элементарной серы и реперных соединений, содержащих атомы серы в различных степенях окисления. При переходе от элементарной серы к R_2S происходит уменьшение энергии ($K_{\alpha_{12}}$)-перехода, что отвечает увеличению электронной плотности на атоме серы, а дальнейшее увеличение энергии $K_{\alpha_{12}}$ в ряду $R_2S < R_2SO < R_2SO_2 < Na_2SO_4$ коррелирует с увеличением формальной положительной степени окисления серы. Численные значения экспериментальных химических сдвигов $\Delta K_{\alpha_{12}}$ для исследованных тиокаликс[4]аренов относительно элементарной серы приведены в табл. 1. Независимо от конформации 1,3-альтернат или конус все соединения характеризуются сдвигом полосы в $K_{\alpha_{12}}$ -спектре в диапазоне от -0,15 до -0,25 эВ относительно элементарной серы, что свидетельствует о близком зарядовом состоянии атомов серы в изучаемых тиокаликс[4]аренах и диалкилсульфидах (для $(C_{10}H_{21})_2S$ $\Delta K_{\alpha_{12}} = -0,14$ эВ [6]).

Одним из способов теоретического описания характера распределения электронной плотности в молекуле является ее молекулярный электростатический потенциал (ЭСП), которому могут быть сопоставлены определенные заряды на атомах в молекуле. ЭСП является чувствительным параметром, описывающим перенос зарядов в молекулах и их перераспределение при тех или иных структурных перестройках. ЭСП локализует активные центры молекул и дает информацию об их реакционной способности, в частности, позволяет интерпретировать электрофильные и нуклеофильные свойства молекул при их взаимодействии с другими молекулами. Расчетные эффективные заряды на атомах серы, определенные из электростатического потенциала, отрицательные для всех ТКА и несколько выше для ТКА в конформации 1,3-альтернат, что коррелирует с выводами, полученными на основе рентгеноэлектронных и рентгеновских данных.

Строение ВЗМО тиокаликс[4]аренов. Рентгеновские эмиссионные $S(K_{\beta})$ -спектры (спектральный переход $3p \rightarrow 1s$) атомов серы, входящих в состав тиокаликс[4]аренов, являются суперпозицией отдельных спектральных линий, отвечающих переходам электронов с высших занятых молекулярных орбиталей (ВЗМО), построенных с участием $3p$ -валентных электронов атомов серы, на внутренний $1s$ -уровень атома. Энергетическое положение соответствующих переходов и их интенсивность непосредственно связаны с энергиями занятых ВЗМО и степенью участия $3p$ -АО серы в соответствующих МО [20], т.е. квадратами коэффициентов МО ЛКАО при $3p$ -АО серы. На рис. 2 представлены экспериментальные рентгеновские эмиссион-

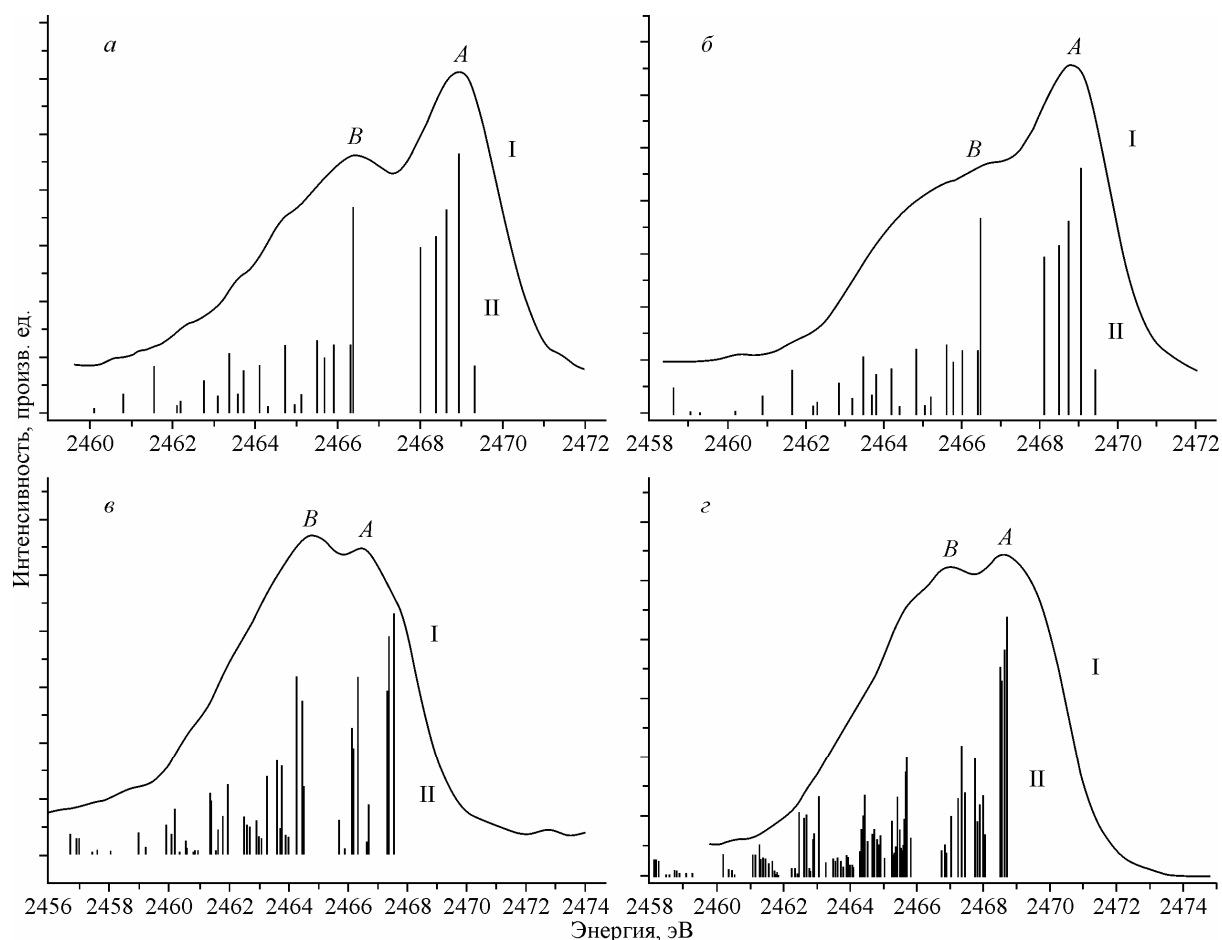


Рис. 2. Экспериментальные рентгеновские эмиссионные $S(K_{\beta})$ -спектры (I) и теоретические интенсивности рентгеновских переходов и их относительное энергетическое положение (II) для тиакаликс[4]аренов в конформации конус а — 2, б — 3 и тиакаликс[4]аренов в конформации 1,3-альтернат, в — 4, г — 5

ные $S(K_{\beta})$ -спектры для тиакаликс[4]аренов в конформации конус и 1,3-альтернат и приведены картины распределения локализации электронной плотности $3p$ -АО серы тиакаликс[4]аренов по результатам теоретических расчетов относительных вкладов отдельных АО серы в данную МО.

Экспериментальные рентгеновские эмиссионные $S(K_{\beta})$ -спектры тиакаликс[4]аренов представляют двугорбую структуру, характерную для всех диалкилсульфидов типа R_2S , где R — алифатический радикал. По аналогии с сульфидами типа R_2S [6] максимум в коротковолновой области в K_{β} -спектрах серы в ТКА (2469—2470 эВ) может быть связан с рентгеновскими переходами электронов верхних занятых молекулярных уровней с участием неподеленной пары электронов $S3p$ (несвязывающие МО), а максимум в области 2466 эВ обусловлен переходами с σ -связующих МО, построенных с участием $3p$ -АО серы. Необходимо отметить, что $S(K_{\beta})$ -спектры молекул тиакаликс[4]аренов в конформации 1,3-альтернат показывают уменьшение коротковолнового максимума, свидетельствующее о большей делокализации $3p$ -электронов серы на соседние фрагменты молекулы по сравнению с конформацией конус. Однако эта делокализация меньше, чем в случае молекул R_2S с двумя ароматическими радикалами [6], вероятно, вследствие нелинейного строения фрагмента $Ar-S-Ar$ в ТКА.

Проведенный анализ особенностей тонкой структуры рентгеновских эмиссионных $S(K_{\beta})$ -спектров валентной полосы показывает, что атомы серы в молекулах тиакаликс[4]аренов в конформации конус могут выступать как доноры электронов в химических взаимодействиях с другими реагентами подобно тому, как ведут себя молекулы алифатических сульфидов.

В случае тиакаликс[4]аренов в конформации 1,3-альтернат донорная способность атомов серы в нижнем ободе уменьшается по сравнению с молекулами в конфигурации конус.

С целью детализации выводов, полученных при анализе экспериментальных данных, были проведены модельные квантово-химические расчеты электронной структуры изучаемых соединений. В случае тиакаликс[4]аренов (2, 3) самые верхние занятые МО ($\epsilon_i \approx 6,6$ эВ) построены с небольшим вкладом 3p-АО серы, однако непосредственно к этим орбиталям прилегает группа МО ($\epsilon_i \approx 6,8$ —7,3 эВ), построенных с большим участием 3p-АО серы. Соответственно эти орбитали и формируют максимум А (см. рис. 2, а и б).

Таким образом, простые модельные соображения о наличии локализации "неподеленной пары", обусловленной только 3p-электронами серы в рассмотренных молекулах, являются упрощенными. Электронная плотность на ВЗМО, обуславливающая донорную способность атомов серы в рассматриваемых молекулах, определяется вкладами других АО молекулы.

Результаты теоретических расчетов тиакаликс[4]аренов в конформации 1,3-альтернат (4, 5) показывают, что ВЗМО этих молекул построены с большим участием 3p-АО серы (50—60 %), однако вклады 3p-АО в соответствующей МО меньше, чем в случае тиакаликс[4]аренов в конформации конус (2). В этой связи в K_{β} -спектре серы максимум А, отвечающий рентгеновским эмиссионным переходам с этих ВЗМО, имеет меньшую относительную интенсивность (см. рис. 2, в и г).

Взаимосвязь экстракции палладия и электронного строения тиакаликс[4]аренов.

В случае тиакаликсаренов сопоставление экстракционных и рентгеноспектральных характеристик корректно для процесса, при котором не происходит депротонирование ОН-групп ТКА. Область доминирования координационной экстракции палладия была установлена при исследовании зависимости коэффициента распределения палладия D_{Pd} в диапазоне кислотности от pH 13 до 2M HNO₃. Высокие значения D_{Pd} при экстракции тиакаликсаренами в диапазоне кислотности от pH 3—4 до концентрации 2M HNO₃ (табл. 2, рис. 1) косвенно свидетельствуют об экстракции палладия за счет координации ТКА к палладию посредством мостиковых атомов серы без участия ОН-групп нижнего обода. При pH > 5 наблюдается резкое (с 90—100 % до 0,1—3,0 %) снижение процента извлечения палладия с последующим монотонным убыванием в случае ТКА с алкокси-группами в нижнем ободе, либо наличие минимума в диапазоне pH 5—10 с дальнейшим возрастанием E_{Pd} для тиакаликсаренов с ОН-группами в нижнем ободе вследствие обмена протона на полимерные катионные формы палладия [21].

При экстракции из кислых растворов для ТКА в конформации конус замена мостиковой СН₂-группы в каликс[4]арене 1 на атомы серы в тиакаликс[4]аренах 2 и 3 приводит к повыше-

Т а б л и ц а 2

Экстракция палладия из азотно-кислых растворов тиакаликс[4]аренами

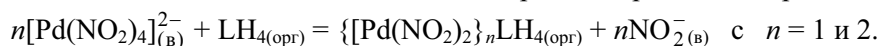
Параметр	D_{Pd} для экстрагента								
	ДФС	1	2	3	4	5	6	7	
pH 4,80	—	—	240	9,2	0,17	—	>1000	>1000	
pH 3,45	—	0,005	550	20,2	—	—	>1000	>1000	
		C (HNO ₃), M							
0,3	0,024	0,001	370	21,6	0,19	0,12	—	—	
0,5	0,041	0,001	373	14,9	0,19	0,1	—	—	
1	0,054	0,002	352	8,4	0,20	0,05	—	—	
1,5	—	—	237	6,8	0,23	0,07	—	—	
2	0,066	—	216	4,8	0,26	0,09	—	—	
3	0,21	—	63	4,2	0,26	0,10	—	—	

П р и м е ч а н и я. Концентрации 1—6 — 7; 7 — 24; ДФС — 30 ммоль/л.

нию D_{Pd} на 4—5 порядков и более чем на 3 порядка по сравнению с ДФС (см. табл. 2). Снижение D_{Pd} с ростом кислотности (выше 2 М HNO_3), вероятнее всего, связано с низкой устойчивостью тиакаликсаренов к окислению. При одинаковой общей концентрации атомов серы и переходе от тиакаликс[4]аренов в конформации *конус* (2 и 3) к тиакаликсаренам в конформации 1,3-*альтернат* (4 и 5) величины D_{Pd} снижаются с 10^2 до 10^{-1} и практически не зависят от кислотности водной фазы. Столь значительное снижение D_{Pd} , очевидно, определяется изменением пространственного соответствия "металл—лиганд" при изменении конформации ТКА.

На основании полученных и известных для R_2S величин D_{Pd} условная последовательность экстракционной способности серосодержащих соединений выглядит следующим образом: каликсарентиозефир > диалкилсульфиды (монодентатные аналоги) > тиакаликсарены в конформации *конус* и их ациклический аналог > тиакаликсарены в конформации 1,3-*альтернат* > дифенилсульфид. Для первой пары экстрагентов наблюдается высокий (100—1000) МЭ, рассчитанный как отношение величин D_{Pd} при одинаковой общей концентрации донорных атомов серы. Причиной появления МЭ является хелатообразование палладия с двумя соседними атомами серы макроцикла и отсутствие такового в случае R_2S . Для второй пары экстрагентов МЭ вообще отсутствует, поскольку хелатообразование, вероятно, происходит для обоих экстрагентов в пределах одного фрагмента тиакаликсарена.

Стехиометрия комплексообразования палладия была определена экстракционными методами разбавления 3 (LH_4) толуолом или дихлорэтаном при экстракции из растворов с рН 3,0 и насыщения органической фазы раствором формы $[Pd(NO_2)_4]^{2-}$. Вдали от насыщения бимолекулярные зависимости в диапазоне концентраций экстрагента 0,4—10 ммоль/л линейны ($\lg D_{Pd} = a \cdot \lg C_{LH_4} + b$ с коэффициентами для дихлорэтана и толуола $a = 1,01$ и $1,06$, $b = 3,83$ и $3,53$ соответственно), что отвечает образованию комплексов с отношением Pd: $LH_4 = 1:1$. При насыщении это отношение возрастает до 2:1, в ИК спектрах экстрактов присутствуют полосы координированных NO_2 -групп при 1344 и 1385 cm^{-1} . По результатам анализа насыщенных экстрактов соотношение Pd: NO_2 близко к 1:2. Это подтверждает протекание процесса экстракции



При $n = 1$ и постоянной равновесной концентрации нитрит-ионов эффективные константы экстракции $K_{1,1} = D_{Pd}/C_{LH_4}$ в дихлорэтаноле и толуоле равны $(7,2 \pm 1,0) \cdot 10^3$ и $(2,46 \pm 0,08) \cdot 10^3$ соответственно. Синтезированный при высоких рН и структурно охарактеризованный комплекс палладия 3 состава 2:2 не содержит координированных неорганических анионов [3]. Как уже отмечалось, независимо от конформации все исследованные тиакаликс[4]арены характеризуются сдвигом полосы в K_α -спектре в диапазоне от $-0,15$ до $-0,25$ эВ относительно элементарной серы. Для каликсарентиозефира 6 сдвиг полосы в K_α -спектре составляет $-0,32$ эВ, т.е. ниже, чем для исследованных тиакаликсаренов. С учетом литературных данных по монодентатным R_2S [6] ряд изменения электронной плотности на атомах серы выглядит следующим образом: каликсарентиозефир (6) > тиакаликсарены (3, 2, 4, 5) > диалкилсульфиды ($(C_{10}H_{21})_2S$) > дифенилсульфид. Однако приведенный выше ряд изменения экстрагируемости палладия не полностью совпадает с данными о зарядовом состоянии атомов серы, прежде всего по положению в этом ряду тиакаликс[4]аренов в конформации 1,3-*альтернат*. Их низкая экстракционная способность обусловлена структурными ограничениями молекул 1,3-*альтернат* при комплексообразовании с палладием, т.е. условиями перекрывания пограничных молекулярных орбиталей (ВЗМО и НСМО) взаимодействующих молекул.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты РФЭС и РЭС исследований тиакаликс[4]аренов свидетельствуют о наличии на мостиковых атомах серы значительной электронной плотности, обусловленной вкладом 3p-АО серы в верхние занятые МО молекул.

Мостиковое положение атомов серы в нижнем ободе молекул тиакаликс[4]аренов между двумя бензольными циклами не приводит к делокализации 3p-электронной плотности на бен-

зольные кольца, как этого можно было бы ожидать по аналогии с K_{β} -спектрами Ag_2S . Это может быть обусловлено отсутствием эффективного π -сопряжения между атомом серы и ближайшими бензольными циклами вследствие геометрических характеристик мостикового фрагмента Ag—S—Ag .

Сопоставление зарядового состояния атома серы в серосодержащих лигандах-экстрагентах различных классов с их экстракционной способностью по отношению к палладию показывает отсутствие общей корреляции. Следует отметить, что общей корреляции между характеристиками в газовой и конденсированной средах без учета сольватационной составляющей и особенностей комплексообразования (разная природа и стехиометрия комплексов, размерные ограничения) трудно ожидать.

Работа выполнена в рамках интеграционного проекта СО РАН—НАН Украины № 107.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Iki N., Miyano S. // *J. Incl. Phenom.* – 2001. – **41**. – P. 99 – 105.
2. Шокова Э.А., Ковалев В.В. // *Журн. орган. химии.* – 2003. – **39**, вып. 1. – С. 13 – 40.
3. Morohashi N., Narumi F., Iki N. et al. // *Chem. Rev.* – 2006. – **106**. – P. 5291 – 5316.
4. Asfari Z., Bilyk A., Dunlop J.W.C. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2001. – **40**. – P. 721 – 723.
5. Торгов В.Г. // *Isotopenpraxis.* – 1984. – **B20**, № 9. – S. 352 – 359.
6. Мазалов Л.Н., Юматов В.Д. *Электронное строение экстрагентов.* – Новосибирск: Наука, 1984.
7. Torgov V., Kostin G., Korda T. et al. // *Solvent Extraction and Ion Exchange.* – 2005. – **23**, N 6. – P. 781 – 801.
8. Akdas H., Bringel L., Graf E. et al. // *Tetrahedron Lett.* – 1998. – **39**. – P. 2311 – 2314.
9. Kumagai H., Hasegawa M., Miyanari S. et al. // *Tetrahedron Lett.* – 1997. – **38**. – P. 3971 – 3972.
10. Lang J., Dvorakova H., Bartosova I. et al. // *Tetrahedron Lett.* – 1999. – **40**. – P. 373.
11. Lhoták P., Himl M., Stibor I. et al. // *Tetrahedron.* – 2003. – **59**. – P. 7581 – 7585.
12. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E. et al. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy.* / Ed. J. Chastain. – Minnesota: Perkin-Elmer, Eden Prairie, 1992.
13. Jaguar 7.5, Shrodinger Inc. – Portland OR. – 2008.
14. Becke A. // *J. Chem. Phys.* – 1993. – **98**. – P. 5648.
15. Lee C., Yang W., Parr R.G. // *Phys. Rev. B.* – 1988. – **37**. – P. 785.
16. Mitin A.V., Baker J., Pulay P. // *J. Chem. Phys.* – 2003. – **118**. – P. 7775.
17. Chirlian L.E., Francl M.M. // *J. Comput. Chem.* – 1987. – **8**. – P. 894.
18. Hehre W.J., Ditchfield R., Stewart R.F., Pople J.A. // *J. Chem. Phys.* – 1970. – **52**. – P. 2769.
19. Карлсон Т.А. *Фотоэлектронная и Оже-спектроскопия: Пер. с англ.* – Л.: Машиностроение, 1981.
20. Мазалов Л.Н., Юматов В.Д., Мурахтанов В.В. *Рентгеновские спектры молекул.* – Новосибирск: Наука, 1977.
21. Алимарин И.П., Шленская В.И., Бирюков А.А. и др. // *Журн. аналит. химии.* – 1970. – **25**, № 10. – С. 1965 – 1997.