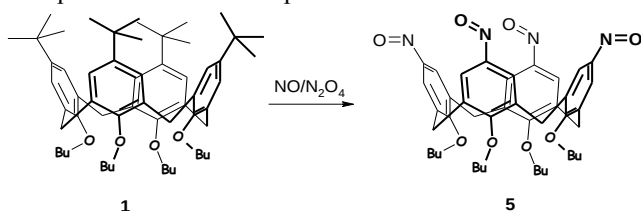


На основании ЯМР ^1H и УФ спектров можно сделать вывод, что в условиях барбатирования раствора каликсарена 1 нитрозными газами проходит химическая реакция – замена *трет*-бутильных групп на нитрозные с образованием каликсарен 5.



Таким образом, в ходе исследований нами показано, что каликсарены в конформации конус могут быть использованы в качестве визуальных сенсоров для $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ газа без использования кислот Льюиса. Также было обнаружено, что каликсарен 1 способен взаимодействовать с нитрозными газами, давая нитрозокаликсарен 5.

ПРЕВРАЩЕНИЯ 1,5-ЦИКЛООКТАДИНА НА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$

Петровский С.К., Гоцко М.Д., Крайкивский П.Б.

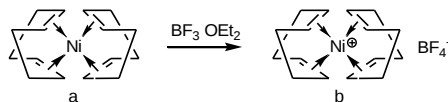
Иркутский государственный университет,
664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, д. 1

Ранее нами было показано, что каталитическая система $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ позволяет проводить процессы изомеризации либо димеризации 1,5-циклооктадиена (в зависимости от условий катализа процесс идёт селективно с образованием того или иного продукта).[1]

В данной работе мы поставили перед собой задачу провести исследования, на основании которых можно было бы сделать вывод об активном центре катализатора и, следовательно, механизме всего процесса.

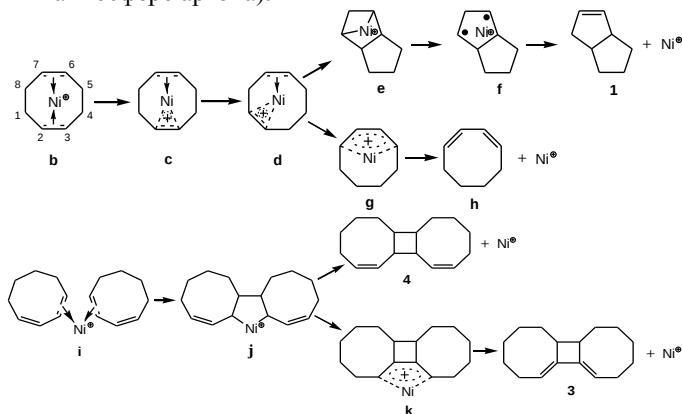
При различных соотношениях компонентов системы реакционную смесь исследовали методами ИК и ЭПР спектроскопии.

Было показано, что при добавлении к раствору $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 2 частей



$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ в атмосфере аргона одновременно с началом превращения субстрата происходит формирование катионного комплекса $\text{Ni}(\text{I})$ $[\text{Ni}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ (a), который постепенно в ходе истощения COD превращается в другой парамагнитный комплекс (j). Причем при добавлении новых порций субстрата происходит обратный переход и возобновление катализа. При проведении опытов в атмосфере этилена изначально также формируется комплекс a, но далее регистрируются другие сигналы ЭПР и ИК, которые, по видимому, соответствуют комплексу $\text{Ni}(\text{III})$ (m). Для более надежного установления природы его структуры были произведены опыты с дейтерированным этиленом, результаты которых исключили возможность присутствия в парамагнитной частице связанного с никелем водорода.

На основании полученных данных, а также на основании анализа продуктов реакции при различных соотношениях компонентов нами был предложен вероятный механизм протекания процесса, включающий в обоих случаях окислительное присоединение субстрата к катионному активному центру и дальнейшее восстановительное элиминирование продукта с восстановлением катализатора (ниже приведен пример для системы в атмосфере аргона).



1. В.В. Сараев, П.Б. Крайкивский, Д.А. Матвеев, С.К. Петровский, С.В. Федоров/Координационная химия. 34 (2008) 712-713.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ.