

**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ
АНСАМБЛЕЙ НА ОСНОВЕ КЕПЛЕРАТА {Mo₁₃₂}
И ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ ИОДОНИЯ**

*Ионин С.А.⁽¹⁾, Гржегоржевский К.В.⁽¹⁾, Солдатова Н.С.⁽²⁾,
Постников П.С.⁽²⁾, Ельцов О.С.⁽¹⁾*

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, Екатеринбург, Мира, д. 19

⁽²⁾ Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр-т Ленина, д. 30

Изучение супрамолекулярных процессов в гибридных органо-неорганических системах является актуальной задачей в контексте создания новых функциональных материалов. Анализ актов молекулярного распознавания – взаимодействий типа «хозяин-гость» – между диарилловыми солями иодония и кеплератным полиоксометаллатом (ПОМ) {Mo₁₃₂} представляет большой интерес для понимания фундаментальных основ каталитических процессов, протекающих в подобных системах. Благодаря высокой плотности отрицательного заряда в порах {Mo₉O₉} на поверхности ПОМ возможно протекание актов молекулярного распознавания как за счет стерических, так и химических факторов. Наличие одного инвертированного структурного блока {Mo₆}^{inv}, терминированного аквалигандами, создает предпосылки для высоко-специфического взаимодействия {Mo₁₃₂} с различными субстратами. В качестве гостевых молекул были выбраны три диарилловые соли иодония, в качестве противоиона выступает трифлат (OTf): дифенил- (Ph₂I⁺), диксиллил- (Xyl₂I⁺) и димезитилиодоний (Mes₂I⁺). По данным ЯМР ¹H спектроскопии для Ph₂I⁺- и Xyl₂I⁺ взаимодействие с инвертированным фрагментом {Mo₁₃₂} приводит к смещению сигналов от ароматических колец в слабое поле и образованию стехиометрического продукта (ПОМ-IPhOTf) при мольном соотношении ПОМ: Ph₂I⁺=1:1. По данным ЯМР ¹²⁷I данное соединение является соединением I³⁺ (δ = 1505 м.д.). Исходя из данных ЯМР ¹³C сигнал от трифлата, так же, как и ароматическое кольцо смещается в слабое поле, что говорит о том, что он также входит в состав ассоциированного с ПОМ соединения. Помимо этого, ассоциата в ходе взаимодействия происходит деструкция диарилиодония на йодбензол и фенол. Для соотношений 1:0.9, 1:2, 1:9 (ПОМ:Ph₂I⁺) была получена кинетика образования продуктов реакции (по спектрам ЯМР ¹H). В ходе реакции интенсивность сигнала ароматической группы от ПОМ-IPhOTf остаётся постоянной на протяжении всей реакции и увеличиваясь при повышении концентрации ПОМ. Зависимость интенсивности сигналов от времени для продуктов деструкции Ph₂I⁺ описывается уравнением реакции первого порядка. В зависимости от соотношения изменяется константа реакции, т.е. в реакции деструкции участвует ПОМ-IPhOTf. В свою очередь для Mes₂I⁺ данная реакция не протекает, в связи с влиянием размерного фактора, на возможность взаимодействия с фрагментом {Mo₆}^{inv}.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Науки и Высшего Образования РФ, проект № FEUZ-2023-0016.