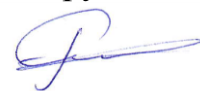


На правах рукописи



Гусева Елена Викторовна

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

1.4.1. Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Казань – 2025

Диссертационная работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Официальные оппоненты: **Костин Геннадий Александрович**, доктор химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория химии редких платиновых металлов, главный научный сотрудник;

Бичан Наталия Геннадьевна, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, лаборатория синтеза и реакционной способности металлопорфиринов в растворах, ведущий научный сотрудник;

Голованова Ольга Александровна, доктор геолого-минералогических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского», кафедра неорганической химии, заведующий кафедрой.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», г. Красноярск .

Защита состоится «17» февраля 2026 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.01, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68, зал заседаний ученого совета (А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «КНИТУ» и на сайте <https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=558058>.

Автореферат разослан «____» _____ 2025 года.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.2.312.01, кандидат химических наук, доцент



Николаева Екатерина Валерьевна

Светлой памяти профессора Половняка В.К. посвящается

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 $[\text{RhCl}_{3-n}(\text{H}_2\text{O})_{3+n}]^{n+}$, платина – анионные $[\text{PtCl}_{5+n}(\text{H}_2\text{O})_{1+n}]^{(2-n)-}$. Кроме того в составе сложных технологических растворов могут содержаться кластеры диридия(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 – калекс[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 калекс[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 элементарноорганическими 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 S_{AR} -производные с гетероатомами (N, P);
- б) аквахлориды и хлориды – $RhCl_3 \cdot nH_2O$ (соединение **1**), $RhCl_3 \cdot H_2[PtCl_6] \cdot nH_2O$ (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) диоксинитробензофуроксан-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 ($\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, RhCl_3 , $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, PtCl_4) на образование устойчивых соединений в твердофазном состоянии, их состав и строение.
2. Исследование реакционной способности $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 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), диородия(II) и платины(IV), образованных на базе $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, PtCl_4 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), диородия(II), платины(IV), используемых растворителей и лигандов с разными функциональными группами.

Установлено образование многокомпонентных трудноразделимых смесей в реакциях соединений $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 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 гидроксиэтильных фрагментов $[-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$ 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 , $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 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 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$ и $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6$ к катиону Pt^{IV} и образование катионного *металлоцикла* за счет связей $\text{O} \rightarrow \text{Pt}$ 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 $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ с **K[4]P**, содержащими по четыре функциональных фрагмента — арилдиэтоксифосфорильных $[\text{Ar}-\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2]$, арилэтоксигидроксифосфорильных $[\text{Ar}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})(\text{OEt})]$, арилдиметиламиновых $[\text{Ar}(\text{N})\text{Me}_2]$, 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 **K[4]P**, содержащим группы $[\text{CH}_2(\text{N})\text{Me}_2]$, или связи $\text{Rh} \leftarrow \text{P}$ с **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 **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

шести координационной конфигурации для каждого из ионов $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$ в **K[4]P**, содержащим группы $[\text{CH}_2(\text{N})\text{Et}_2]$;

5) нуклеофильное замещение с образованием шести координационных 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 **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 арилдиэтиламинодифенилфосфонио-бромиды $[\text{Ar}-\text{P}(\text{Ph}_2)\text{N}(\text{Et}_2)]\text{Br}^-$ 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 $[\text{Ar}-\text{P}(\text{Ph})\text{N}(\text{Et}_2)]$ в комплексообразовании участвует P^{III} -донорный центр.

Выявлено, 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 NO_2 - или NH_2 - группы. Для кластера $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$ твердые продукты выделены со всеми тремя C_{AR} -производными **DB18CR6**. Комплексы представлены блочными структурами за счет связей $\text{P}=\text{O} \rightarrow \text{Rh}$ либо $\text{H}_2\text{N} \rightarrow \text{Rh}$ или $(\text{NO}_2) \rightarrow \text{Rh}$, 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, ЯМР ^1H - и ^{31}P .

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 C_{AR} -производными с гетероатомами (N, P), $[\text{DODNBF}]^{2-}$ 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: $t = 60^\circ \text{C}$; $C_{\text{kat}} = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; 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.

Продемонстрирована возможность использования каликс[4]резорцинового арилдифенилфосфинсодержащего пероксодихлорокомплекса Rh^{III} в качестве эффективного катализатора в реакции комплексно-радикальной полимеризация метилметакрилата и винилацетата. Рекомендованы условия реакции, при которых конверсия мономеров 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.

Установлено, что ряд каликс[4]резорциновых комплексов родия и краунсодержащих хлорокомплексов платины являются эффективными бактерицидами для сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ) *Desulfobacter* при биodeградации 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 (акты прилагаются). Достижение высоких эффектов не требует значительных концентраций комплексов по сравнению с формалином (0.3 г/л) при сокращении времени биodeградации 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 выявлении 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 сульфатоввосстанавливающих 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 большая 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 биодеградаций 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1 посвящена литературному обзору и содержит сведения об основных свойствах лигандов и их участии в реакциях комплексообразования, о свойствах объектов исследования – соединениях родия и платины; приводятся некоторые сведения о методах и приемах выделения и разделения МПГ, в том числе родия и платины. Анализируются сведения о применении соединений МПГ в каталитических процессах на примере реакции гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты (ГДМК) и комплексно-радикальной полимеризации (КРП) виниловых мономеров. Рассматриваются сведения о поражающей способности сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ) на примере процесса биodeградации нефти и его предотвращения при использовании веществ разной природы при наличии у них антибактериальных свойств. Во второй главе приводятся данные о приборах, физико-химические характеристики исходных и синтезированных соединений и методики синтезов, методики исследования функциональных свойств. Часть экспериментальных характеристик представлена в главах 3–7 при анализе и обобщении результатов исследований. Интерпретацию физико-химических характеристик проводили на основании соответствующих данных литературных источников. В заключении на основе обобщения полученных экспериментальных результатов сделаны выводы.

Главы 3-7. Обсуждение результатов

Использование соединений родия в разных процессах ведет к образованию отработанных растворов сложного состава, содержащих остатки органических веществ, соединений разных металлов, в том числе родия и платины, переходящих при разделении в раствор в виде комплексных хлоридов. Селективными методами извлечения, концентрирования и разделения, близких по свойствам элементов, является экстракция, сорбция и молекулярное распознавание. При этом научной основой извлечения родия и платины из объектов сложного состава при помощи каликс[4]резорцинов и краун-эфиров являются реакции комплексообразования.

1. Оценка роли растворителя, лиганда и природы иона металла в реакциях $RhCl_3 \cdot nH_2O$, $RhCl_3$, $H_2[PtCl_6] \cdot nH_2O$, $PtCl_4$ с 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6..

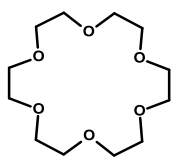


Рисунок 1 –
Структурная формула
18CR6

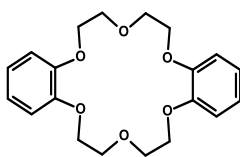


Рисунок 2 –
Структурная формула
DB18CR6

Из краун-эфиров коммерчески выгодными являются 18-краун-6 (**18CR6**, рис.1) и дибензо-18-краун-6 (**DB18CR6**, рис. 2). Традиционным стартовым реактивом в химии родия при получении комплексных соедине-

ний является $RhCl_3 \cdot nH_2O$ (соединение **1**), представляющее смесь полимеров состава $(H_3O) \cdot [Rh_nCl_{3n+3} \cdot H_2O]$. Реакции соединения **1** с **18CR6** и **DB18CR6** (растворители – ацетон Me_2CO , ацетонитрил $MeCN$, бутанол $n-BuOH$, этанол $EtOH$) сопровождаются образованием растворов, состоящих предположительно из анионных хлорокомплексов родия и комплексов **CR** с ионами гидроксония либо молекулами растворителей, при нагревании которых в твердую фазу выделяются многокомпонентные трудноразделимые смеси, указывая на глубокое расщепление **CR**. Аналогичный процесс происходит при использовании $RhCl_3$. Одной из причин, на наш взгляд, является способность родия катализировать процесс расщепления эфирных связей.

Для выяснения роли иона металла и воды в составе исходного неорганического соединения при взаимодействиях с **18CR6** или **DB18CR6** проведены сравнительные исследования на хлоридных системах Pt^{IV} . Сродство к мягким лигандам у Pt^{IV} ослаблено по сравнению с Pt^{II} , и по свойствам Pt^{IV} приближается к акцепторам класса «а». Следовательно, для соединений **2** и **3**, взятых в качестве исходных, возможно образование связей с группами вида RO^- ($R=H, Alk, Ar$). Процессы изучены в безводных апротонных средах.

В безводных растворителях (нитрометан $MeNO_2$, ацетонитрил $MeCN$) в реакциях соединений **3** и **18CR6** (т.пл. 38-39°C) происходит расщепление части макроциклов, что сопровождается параллельным образованием двух типов продуктов. В состав первого типа продуктов (соединения **5** и **7**) в качестве лигандов входят соответственно молекулы олигоэтиленгликолей (подандов) $C_6H_{12}O_4$ и $C_{10}H_{20}O_6$, в состав второго типа продуктов (соединения **6** и **8**) входят соответственно катионные хлорониевые и гидроксониевые комплексы **18CR6** (табл. 1), что подтверждено данными спектроскопии (ЯМР¹H, ИКС, СКР), дериватографии, элементным анализом.

Таблица 1 – Характеристики продуктов **5-8, 66, 9-13**

Р-тель, ДП, μ	Состав и № продукта; т. пл./ т. разл, °C; выход, %; цвет
$MeNO_2$, 37.78, 3.56	$\{2[PtCl_3 \cdot MeNH_2 \cdot C_6H_{12}O_4]^+ \cdot [Pt_2Cl_6]^{2-}\} \cdot H_2O$ (5); 159/183°C; 25%; черный
	$\{2[H_2Cl \cdot 18CR6]^+ \cdot [Pt_2Cl_{10}]^{2-}\} \cdot 2(OH_3Cl)$ (6); -/160°C; 31%; горчичный
$MeCN$ 36.02, 3.44	$\{[PtCl_2 \cdot 2(MeCN) \cdot C_{10}H_{20}O_6]^{2+} \cdot [Pt_2Cl_{10}]^{2-}\} \cdot 2(MeCN) \cdot (H_2O)$ (7); -/160°C; 47%; желтый
	$\{3[H_3O \cdot 18CR6]^+ \cdot [Pt_2Cl_{10}]^{2-} [PtCl_5 \cdot MeCN] \cdot 2(MeCN)\} \cdot 3(MeCN)$ (8); 152/169°C; 33%; оранжевый
$MeNO_2$	$\{[4((MeNH_3) \cdot (DB18CR6-CH_2CH_2Cl))]^+ \cdot [PtCl_3(OH)]^{2-} \cdot [Pt_2Cl_{10}]^{2-}\} \cdot H_2O$ (66) 154/173°C; 31%; горчичный
$MeCN$	$\{[2(H_3O) \cdot 4(18CR6) \cdot 2(H_2O) \cdot 2(NH_3)]^+ \cdot [Pt_2Cl_{10}]^{2-}\}$ (9); -/174°C; 70%; оранжевый
	$\{[2(H_3O) \cdot 4(DB18CR6) \cdot 2(H_2O) \cdot 2(NH_3)]^+ \cdot [Pt_2Cl_{10}]^{2-}\}$ (12); -/178°C; 71%; желтый
$C_2H_4Cl_2$ 10.36, 1.86	$\{[2(18CR6) \cdot 6(H_2O) \cdot 2(C_2H_4Cl_2)] \cdot [Pt(C_2H_4)]^{2+} \cdot [Pt_2Cl_{10}]^{2-}\}$ (10); 80/161°C; 36%; желтый
	$\{[(DB18CR6) \cdot 6(H_2O)] \cdot [Pt(C_2H_4)]^{2+} \cdot [Pt_2Cl_{10}]^{2-}\}$ (13); -/180°C; 22%; зеленый
$CHCl_3$ 4.72; 1.15	$\{[2(H_3O) \cdot 4(18CR6) \cdot 4(H_2O) \cdot (CHCl_3)]^+ \cdot [Pt_2Cl_{10}]^{2-}\}$ (11); 51/130°C; 60%; оранжевый

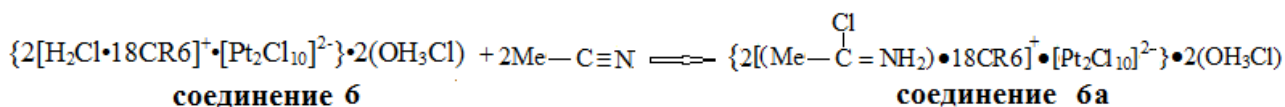
В реакциях **3** с конформационно жестким **DB18CR6** (т.пл. 163-164°C) в твердую фазу только в нитрометане выделен продукт второго типа **66** (табл. 1).

В аналогичных условиях в реакциях соединения **2** с **18CR6** и **DB18CR6** образуется один тип соединений (табл. 1), что подтверждено результатами ЯМР¹H, ИКС, СКР. Образование соединений **9-13** в реакциях является стабильным.

Выход продуктов **5-8, 66, 9-13** определяется природой и свойствами растворителей и соединений **3** и **2** (табл.1). Так, в нитрометане для продуктов **5, 6, 66** выход не превышает 25-30%, в ацетонитриле для продуктов **7, 8** выход неравномерный (25% и 47%), что косвенно указывает на расщепление макроциклов. Расщепление макроциклов подтверждает анализ спектров ЯМР¹H. Для соединения **5** в составе растворимой части в спектре ЯМР¹H (Me_2CO-d_6 , ТМС, δ , м.д) наблюдаются группы $-OCH_2CH_2O$ (м, 24H, 3.9-3.6), $-OH$ (с уш, 4H, 4.4-4.7). Интегральная интенсивность $I_{отн}$ групп CH_2-CH_2 : OH = 5.8: 1.0 (теоретически для

триэтиленгликолей 6: 1). По данным ЯМР¹H спектроскопии в составе растворимой части соединения **5** присутствуют молекулы олигоэтиленгликолей (*подандов*) со средней степенью полимеризации три. Для соединения **7** получено $I_{\text{отн}} = \text{CH}_2\text{--CH}_2\text{:OH} = 17.5:1$, что указывает на степень полимеризации пять (теоретически для пентаэтиленгликолей 18:1).

В спектрах ЯМР¹H продуктов **6**, **8**, **9-11** и **6б**, **12-13** содержатся сигналы протонов соответствующих молекул **CR** и таких, как H_3O^+ , H_2O . Частицы, которые при растворении продукта могут подвергаться пересольватации, с помощью ЯМР¹H не зафиксированы. Например, в спектре ЯМР¹H соединения **6** фиксируются сигналы ($\text{CHCl}_3\text{-d}/\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-d}_2$; ТМС; δ , м.д) протонов метиленовых групп **18CR6** 3.79-3.85 (м, 48H, OCH_2). Для доказательства наличия ионов H_2Cl^+ выделен продукт **6а**:



Продукт **6а** представляет солевую структуру, образующуюся в результате присоединения по тройной связи $\text{C}\equiv\text{N}$ иона $(\text{H}_2\text{Cl})^+$: Частицы $[\text{H}_2\text{Cl}]^+$ и $[\text{H}_3\text{O}]^+$ часто образуются во время реакций в концентрированных хлоридных растворах.

Рассмотрим, например, строение продукта **5**, предложенное по результатам физико-химических методов и квантовохимических расчетов. Этиленгликолевая цепочка (рис. 3) характеризуется энергетически выгодной относительно связей С–С конформацией гош(G); для связи С–О выгодная конформация транс(T) реализуется

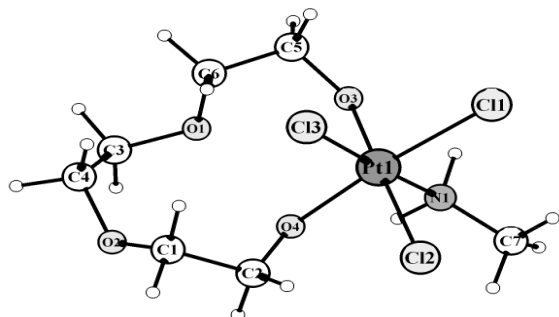


Рисунок 3 – Структура металлоцикла в подандосодержащих фрагментах соединения **5** по совокупности физико-химических данных и квантовохимических расчетов.

($\text{\AA}$): $\text{Pt}^1\text{--Cl}^1 = 2.4259$, $\text{Pt}^1\text{--Cl}^2 = 2.3905$, $\text{Pt}^1\text{--Cl}^3 = 2.4330$, $\text{Pt}^1\text{--O}^3 = 1.9928$, $\text{Pt}^1\text{--O}^4 = 2.0382$,
 $\text{Pt}^1\text{--N}^1 = 2.1209$; $\angle \text{OCCO}$ (ϕ), град:
 $(\text{C}^1\text{C}^2\text{O}^4\text{Pt}) = +95.7$, $(\text{O}^2\text{C}^1\text{C}^2\text{O}^4) = +70.5$,
 $(\text{O}^4\text{C}^2\text{C}^1\text{O}^2) = -114.2$, $(\text{O}^3\text{C}^4\text{C}^2\text{O}^1) = +104.5$,
 $(\text{O}^1\text{C}^3\text{C}^4\text{O}^2) = -72.7$, $(\text{O}^5\text{C}^1\text{C}^3\text{O}^4) = -64.3$,
 $(\text{O}^5\text{C}^6\text{C}^1\text{O}^3) = -164.3$, $(\text{O}^3\text{C}^5\text{C}^6\text{O}^1) = -42.9$,
 $(\text{PtC}^3\text{C}^5\text{O}^6) = -58.9$.

Замыкание цикла в продукте **5** осуществляется этиленгликолевыми фрагментами разной конформации. Поэтому ионы платины имеют связь только с алкоксильными атомами кислорода, формируя бидентатный узел $\text{--O}^3\text{--Pt--O}^4\text{--}$, с помощью которого

для $\angle \text{C}^5\text{C}^6\text{O}^1\text{C}^3$. Конформация относительно двух из связей С–О является промежуточной ской(S). Для $\angle \text{C}^1\text{C}^2\text{O}^4\text{Pt}$ и $\angle \text{PtO}^3\text{C}^5\text{C}^6$ конформация близка к G.

По результатам квантовохимических расчетов на основе экспериментальных спектров предложена конформационная – $\{\text{GGS}^-(\text{SG}^-\text{G}^-)\text{T}^-\text{G}^-\text{G}^-\}$ – формула, в которой звеньям соответствуют частоты (см^{-1}): GGS^- и SG^-G^- – $\nu_{\text{as}}(\text{COC}) \sim 1136, 1120$ и $[\nu(\text{CO}) + \nu(\text{CC}) + \rho(\text{CH}_2)] \sim 910, 905$, $\{\nu_{\text{пульс}}, \rho(\text{CH}_2) + \nu(\text{CO})\} \sim 790, 780$; $\text{T}^-\text{G}^-\text{G}^-$ – $\nu_{\text{as}}(\text{COC}) \sim 1092$, $\{\nu_{\text{пульс}}, \rho(\text{CH}_2) + \nu(\text{CO})\} \sim 890, 860, 800$.

Взаимодействие между всеми атомами кислорода и катионом платины осуществляется при одинаковой TGT-конформация (OCCO)-звеньев.

концевые (ОССО)-звенья замыкаются, образуя *платиносодержащие металлоциклы*. Аналогичная картина наблюдается в соединении **7**.

Связи ионов платины с донорными атомами лигандов наблюдаются в области ИКС 600-100 см⁻¹ (ν , ваз.), например, для продуктов **5** и **7** соответственно: Pt–O~448, 456 и 443, 436; Pt–N~412, 424 и 528, 448; Pt^{II}–Cl~317, Pt^{IV}–Cl~340, 332, Pt– μ -Cl~280 и Pt^{IV}–Cl~340, 330, Pt– μ -Cl~286 для соединений **5** и **7** соответственно. Уменьшение степени окисления элемента проявляется в удлинении (ослаблении) связей металл–лиганд, что ведет к понижению значений частоты колебаний. При этом данные ЭСП { λ (ϵ); растворители - диметилсульфоксид ДМСО, ацетон Me₂CO; нм} указывает на сильно восстановленную хлоридную систему Pt^{II} {588 (4), 552 (17), 482 (9); 417 (85), 384 (204), 338 (41), 274 (427)}, для которой характерно большое число **п.п.** (полос поглощения), и хлоридную систему Pt^{IV} {463 (35); 344 (540)}. Очевидно, комплекс образован ионной парой Pt^{IV}–Pt^{II} с наложением спектров компонентов и добавлением интервалентного перехода {IT: 476 (17500)}.

Для соединений **6**, **8**, **66**, **9–13**, содержащих комплексы **18CR6** или **DB18CR6** с частицами кислотного типа, наблюдается перераспределение интенсивностей или незначительные смещение **п.п.** (на 4–32 см⁻¹), характерных для этиленгликолевых звеньев – $\nu_{as}(\text{COC})$, $\nu_s(\text{COC})$ и др., что указывает на образование, в основном, водородных связей. Частоты колебаний ацидохлорокомплексов платины фиксируются в области ИКС ниже 600 см⁻¹, например, для **6** и **8** $\nu(\text{Pt–Cl})$ ~ 324 см⁻¹ и 339 см⁻¹, $\nu(\text{Pt–}\mu\text{–Cl})$ ~ 275, 292 см⁻¹ и 248 см⁻¹.

Результаты ЭСП в области 300–700 нм для растворов продуктов **6**, **8**, **66**, **9–13** (растворители – ацетон, диметилсульфоксид, хлороформ, 1,2-дихлорэтан) показывают **п.п.**, соответствующие электронным переходам октаэдрических хлоридных комплексов Pt^{IV}: $\lambda(\epsilon)$, нм – 483-490 (27), 465-475 (32); 370-378 (220), 353-350 (294). По данным ЭСП в соединениях **10**, **13**, **66** содержатся слабые **п.п.**, соответствующие электронным переходам сильно восстановленной системы Pt^{II} – 300-310, 346-353 нм. Электропроводность растворов продуктов находится в пределах (20-35) 10⁻⁶ S·см⁻¹ для **5-8**, **66** и (89-90) 10⁻⁶ S·см⁻¹ для **9-13** по сравнению с растворителем (MeCN – 3.0·10⁻⁶ S·см⁻¹). Таким образом, расщепление **CR** происходит независимо от нахождения молекул воды в составе аквахлорида и хлорида Pt^{IV} и Rh^{III}. Однако в присутствии аквахлорида и хлорида Pt^{IV} в твердую фазу выделены стехиометрические комплексные соединения. При этом значительный вклад вносит природа и свойства используемых растворителей. В присутствии хлорида и аквахлорида Rh^{III} процесс разрушения лиганда более глубокий и в твердую фазу выделяются многокомпонентные трудноразделимые смеси.

1.1. Реакции окта-2-гидроксиэтилированного производного каликс[4]резорцина с хлоридами и аквахлоридами Rh(III) и Pt(IV).

Перспективным макрогетероциклом признана жестко организованная платформа каликс[4]резорцина (**K[4]P**). Для получения продукта в твердой фазе в реакциях соединения **1** с макрогетероциклами, содержащими оксиэтилированные группы, использовано окта-2-гидроксиэтилированное производное **K[4]P30** (рис. 4) и выделен мелкодисперсный продукт **14** (рис. 4). На образование стабильного продукта и его выход значительно влияет природа растворителя. Соединение **14** получено в разных условиях.

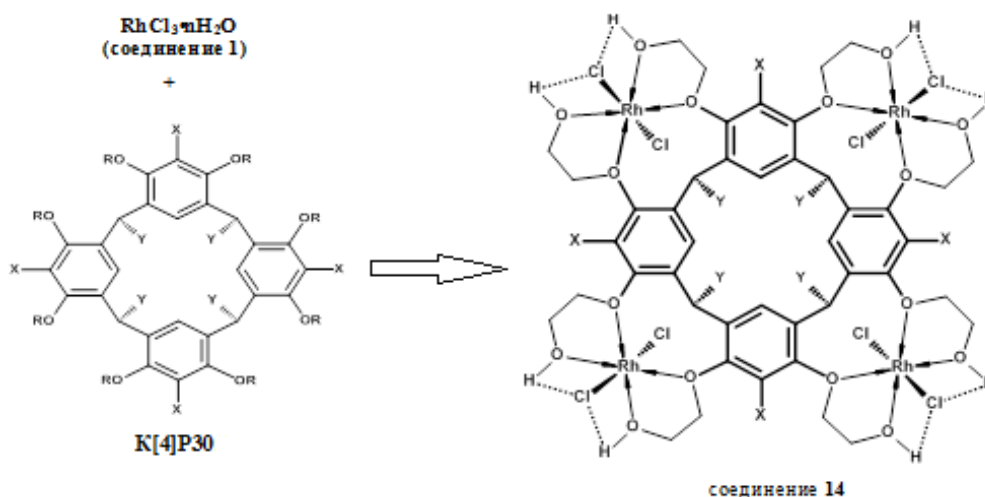


Рисунок 4 – Синтез и структурная формула соединение **14**.

K[4]P30: X= H, Y= C₅H₁₁, R = CH₂CH₂OH, конус, *rccc*-изомер (белый, т. пл. 257°C)

а) Исходные соединения: **K[4]P30** находится в виде суспензии в ацетоне, **1** – раствор в ацетоне; **K[4]P30**: **1** = 1:8; 1:4 (аргон, t=50–54°C, перемешивание 1.5 ч., нахождение в реакц. среде 60 ч.); условия выделения – осадок; выход 40%;

б) Исходные соединения: **K[4]P30** находится в виде раствора в хлороформе, **1** – раствор в ацетоне; **K[4]P30**: **1** = 1: 8; 1: 4 (аргон, t = 50-54°C, перемешивание 1.5 ч.; нахождение в реакц. среде 60 ч.); в виде осадка выделено 17% продукта и 25% продукта выделено при t ниже 0°C из бензола.

Для продуктов, выделенных в случаях (а, б), т.пл /т.разл. одинаковы (195/236°C), что указывает на один продукт **14**. Для случая (а) ионизирующие свойства ацетона и амфифильность лиганда способствует полному выделению продукта в виде **14**. В случае (б), кроме комплексообразования, проходят побочные реакции, и в фильтрате содержится смесь разных продуктов, удаляемых перекристаллизацией при t ≤ 0°.

В продукте **14** по данным элементного анализа и масс-спектрометрии соотношение **Rh**: **K[4]P30** = 4: 1. Методом РФА установлено образование новой фазы (соединение **14**). Соединение относится к диамагнитным комплексам неионного типа по данным ЭПР и кондуктометрии. В видимой области ЭСП наблюдаются п.п. с λ_{max}= 410, 440, 460 нм, характерные для низкоспиновой шестикоординационной конфигурации Rh^{III} и п.п. каликсрезорциновой структуры – λ_{max}= 245, 260-280 нм. Координационные узлы представлены октаэдрическими моноядерными хлорокомплексами Rh^{III}, что подтверждают данные ИКС и СКР {ν(Rh–Cl_{term})~332 и 345}. Высокая интенсивность п.п. указывает на внешнесферную координацию по отношению к каликсрезорциновой матрице, и подтверждается данными по термической устойчивости **14**: комплекс плавится и разлагается при разных температурах, но ниже т.пл. **K[4]P30**. На присутствие связей Rh–O указывают частоты ν(Rh–O_{Org}), ν(Rh–O_{OH}) ~ 555, 428; на присутствие межмолекулярных (ММВС) и внутримолекулярных (ВМВС) водородных связей – интенсивные п.п. ν(OH)~3471с, 3650-4000. В соединениях **14** и **K[4]P30** положение конформационно-зависимых частот (см⁻¹) – {ν(Ar), ν(CH)_{CH}, ν(C_{Ar}–O), δ(CH)_{Ar}}~1160 и {(CH)_{Ar}^{непл}, ν(Ar), ν(C–C)}~818 не меняется, что указывает на стабильность конформационной структуры.

По данным ЯМР¹H (DMSO-d₆, MeOH-d₄, TMS, δ, м.д.) в продукте **14** (как и в **K[4]P30**) присутствуют группы каликсрезорциновой структуры — 0.8894 (12H, CH₃),

1.3358 (24H, CH_2), 1.8131-1.8171 {8H, $\text{CH}-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3$ }, 4.6552-4.6185 (4H, CH), 6.7169-6.1998 (4H_A, 4H_B, C_6H_2) и все группы функциональной группировки $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ — 3.9439 (16H, OCH_2 , $I_{\text{отн}}=2.0869$), 3.7403-3.800 (6H, CH_2O , 8H, OH , $I_{\text{отн.}}=5.9801$). Соотношение $I_{\text{отн}}$ в функциональной группировке групп OCH_2 к группам (CH_2O и OH) равно 2:3, доказывая, что в составе **14** присутствуют все восемь группировок — $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

В ароматических структурах из-за сопряжения неподеленной электронной пары (НЭП) кислорода с циклом торсионный угол, образованный связью $\text{C}=\text{C}$, находящейся рядом с кислородом и связью $\text{C}-\text{O}$, соединяющейся с ароматическим кольцом, близок к 0° (С-конформация) или к 180° (Т-конформация). Поэтому ионы родия могут координироваться только окси- и гидроксипропиловыми атомами кислорода соседних резорциновых фрагментов тетрамерной структуры, что подтверждено также квантовохимическими расчетами. При комплексообразовании значения двугранных углов ($\angle\text{OCCO}$, ϕ , град) при связях $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{O}$ в кластерах ($\text{Cl}-\text{Rh}-\text{Cl}$) во всех 8-ми фрагментах изменяются незначительно (от ϕ 172.44 в **K[4]P30** до ϕ 174.3125 в продукте **14**) и близки к 180° . Согласно ИКС и СКР фрагменты $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ находятся в TGG-конформации в **K[4]P30** $\{\nu_{\text{as}}(\text{CCO})_{\text{OXSI}} \sim 1128\text{cm}^{-1}\}$ и в **14** $\{\nu_{\text{as}}(\text{CCO})_{\text{OXSI}} \sim 1123\text{cm}^{-1}\}$.

Таким образом, соединение **14** представляет симметричный тетраядерный металлокавитанд (рис. 4 см. ранее), образуемый диамагнитными дихлородиоксогидроксопропиловыми комплексами Rh^{III} ; структура закреплена также с помощью системы водородных связей (ВС). Введение соединений **2** или **3** в реакцию с **K[4]P30** приводит (по данным ТСХ) к многокомпонентной смеси продуктов, не разделяющейся вследствие низкой растворимости в большинстве растворителей.

2. Влияние растворителя и лиганда на состав продуктов в реакциях $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ с диэтоксифосфорилфункционализированным каликс[4]резорцином

В легко поляризующейся и обладающей высокой координирующей способностью фосфорильной группе ($\equiv\text{P}=\text{O}$), атом фосфора четырехкоординирован, легко вступая в реакции нуклеофильного присоединения или замещения. Поэтому группы PO в составе каликс[4]резорцина **K[4]P31** (рис. 5) будут составлять конкуренцию гидроксигруппам и насыщенной π -электронной плотностью полости, образованной резорциновыми группами.

Основной объект исследования — соединение **1**. Для сравнения зависимости реакции от связей $\text{Rh}-\text{Rh}$, природы аниона и стерического фактора при участии более объемных анионов, чем хлорид-ионы, взят дополнительный объект — диакватетраацетатный кластер (Rh^{II}_2) — соединение **4**. Взаимодействие **K[4]P31** с соединениями **1** или **4** в ацетоне и этаноле приводит к образованию соответственно продуктов **15** и **16** или **17** и **18** (рис. 5 см. далее).

По данным методов ЭПР и кондуктометрии продукты **16**, **17**, **18** относятся к устойчивыми диамагнитными соединениями неионного типа. При этом один сигнал резонанса (м.д) ^{31}P ($\delta_{\text{P}}=18.32$; 18.02; 18.9) и сильнополюсные сдвиги $\Delta\delta_{\text{P}}$ (−2.66; −2.96; −2.08) соответственно для соединений **16**, **17**, **18** по сравнению с лигандом **K[4]P31** ($\delta_{\text{P}}=20.98$) указывают на изменения в экранировании ядер фосфора с образованием связей $\text{P}-\text{O} \rightarrow \text{Rh}$ одного типа для всех атомов фосфора в макроцикле и симметричное

строение продуктов, что подтверждается в ИКС нерасщепленной интенсивной п.п. $\nu(\text{P}=\text{O})$ (табл. 2).

При этом, в ИКС соединений **16**, **17**, **18** изменяются частоты валентных колебаний фосфорильной группы, а также ее окружения — $\nu(\text{P}=\text{O})$, $\nu(\text{POEt})$, $\nu(\text{ArP})$ (табл.2). Частоты $\nu(\text{OH})_{\text{rez}}$ претерпевает незначительные изменения, связанные с перестройкой системы ММВС и ВМВС, и появляются частоты, указывающие на присутствие свободных гидроксигрупп. ИКС ниже 400 см^{-1} индивидуальны и указывают на связи $\text{P}-\text{O}\rightarrow\text{Rh}$.

Структурная формула **K[4]P31** (конформация «конус», гссс-изомер, бледно-желтый; т. пл. >250)

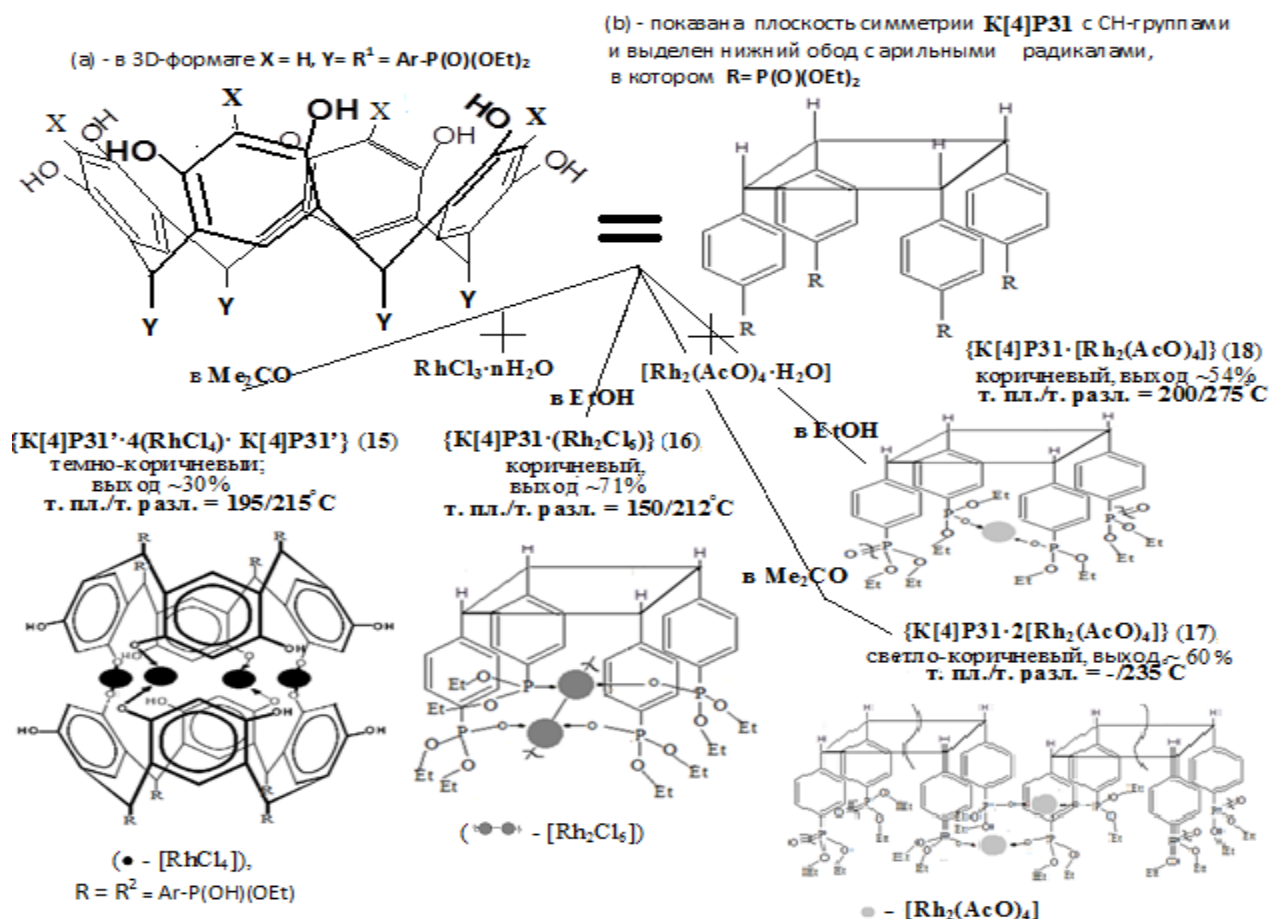


Рисунок 5 – Схема образования продуктов **15–18** при участии **K[4]P31**

Таблица 2 – Некоторые спектрохимические характеристики соединений **15-18**, **1**, **4**, **K[4]P31**

№	ЭСП: λ_{max} (нм), ДМСО, MeOH; $l=1\text{ см}$; $\nu_{\text{кув}}=3\text{ мл}$; $C=10^{-3}-10^{-4}\text{ М}$
K[4]P31	221, 233, 237, 241, 266, 284, 288, 300, 312 ($\pi\rightarrow\pi^*$, тетр.), где тетр. – тетрамер
15	245, 260–280 ($\pi\rightarrow\pi^*$, тетр.); 330, 390 [$d\{\text{Rh(III)}\}\rightarrow\pi^*\{\text{rez}\}$]; 470 [$\pi(\text{O}, \text{rez})\rightarrow d\{\text{Rh(III)}\}$];
16	230, 285 ($\pi\rightarrow\pi^*$, тетр.); 380, 400, 500 (ПЗ, d-d), где ПЗ – перенос заряда, d-d – (d-d переход)
1	225, 250, 375, 410, 440, 470, 510, 530 (ПЗ, d-d)
17	230-260, 285 ($\pi\rightarrow\pi^*$, тетр.); 430 [$\pi^*(\text{Rh}_2)\rightarrow\sigma^*(\text{Rh}-\text{O})$]; 560 [$\pi^*(\text{Rh}_2)\rightarrow\sigma^*(\text{Rh}_2)$],
18	230-260, 290 ($\pi\rightarrow\pi^*$, тетр.); 420 [$\pi^*(\text{Rh}_2)\rightarrow\delta^*(\text{Rh}-\text{O})$]; 550 [$\pi^*(\text{Rh}_2)\rightarrow\sigma^*(\text{Rh}_2)$];
4	223, 250 (ПЗ, $\text{Rh}\rightarrow\text{OH}_2$); 446 [$\pi^*(\text{Rh}_2)\rightarrow\sigma^*(\text{RhO})$]; 590 [$\pi^*(\text{Rh}_2)\rightarrow\sigma^*(\text{Rh}_2)$]

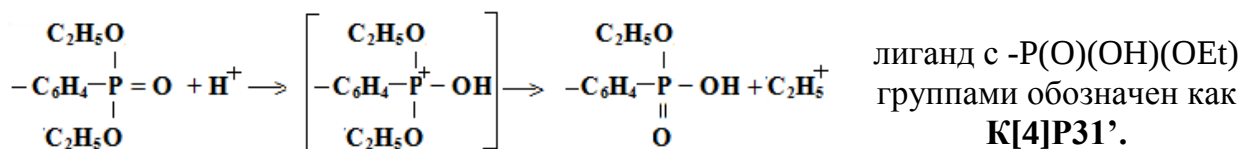
Продолжение табл. 2

№	ИКС: ν (см^{-1}), ваз. / СКР: ν (см^{-1}), алюм. фольга
КР31	$\nu(\text{OH})_{\text{rez}} \sim 3633, 3512, 3329, 3188$; $\nu(\text{P}=\text{O}) \sim 1209$, $\nu(\text{P}-\text{O}-\text{Et}) \sim 1176$ $\nu(\text{Ar}-\text{P}) \sim 1335$.
15	$\nu(\text{OH})_{\text{rez}} \sim 3422$, $\nu(\text{P}=\text{O}) \sim 1208$, $\nu(\text{POEt}) \sim 1174$, $\nu(\text{ArP}) \sim 1335$, $\nu(\text{RhO}_{\text{rez}}) \sim 595$, $\nu(\text{RhCl}_{\text{term}}) \sim 336$.
16	$\nu(\text{OH})_{\text{rez}} \sim 3180$ (ММВС, ВМВС), $\nu(\text{OH}) \sim 3603$ (своб.), $\nu(\text{P}=\text{O}) \sim 1217$, $\nu(\text{POEt}) \sim 1163$, $\nu(\text{ArP}) \sim 1335$, $\nu(\text{RhCl}_{\text{term}}) \sim 364, 332$, $\nu(\text{Rh}\mu\text{Cl}) \sim 292, 275$, $\nu(\text{RhO})_{\text{P}=\text{O}} \sim 420$.
1	$\nu(\text{RhCl}) \sim 329$
17	$\nu(\text{OH})_{\text{rez}} \sim 3196$; $\nu(\text{AR}) + \nu_{\text{as}}(\text{COO}) \sim 1602 \div 1511$; $\nu(\text{P}=\text{O}) \sim 1215$, $\nu(\text{POEt}) \sim 1157$ $\nu(\text{ArP}) \sim 1292$; $\nu(\text{RhO}_{\text{P}=\text{O}}) \sim 440$; $\nu_{\text{s}}(\text{RhO}) \sim 348$, $\nu_{\text{as}}(\text{RhO}) \sim 352, 372$ / $\nu(\text{RhRh}) \sim 318, 349$.
18	$\nu(\text{OH})_{\text{rez}} \sim 3196$; $\nu(\text{AR}) + \nu_{\text{as}}(\text{COO}) \sim 1602 \div 1511$; $\nu(\text{P}=\text{O}) \sim 1215$, $\nu(\text{POEt}) \sim 1157$ $\nu(\text{ArP}) \sim 1292$; $\nu(\text{Rh}-\text{O}_{\text{P}=\text{O}}) \sim 440$; $\nu_{\text{s}}(\text{RhO}) \sim 348$, $\nu_{\text{as}}(\text{RhO}) \sim 352, 382$ / $\nu(\text{RhRh}) \sim 316, 349$.
4	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}) \sim 1586/1584$; $\nu_{\text{s}}(\text{COO}) \sim 1429/1450$; $\nu_{\text{s}}(\text{RhO}) \sim 341$; $\nu_{\text{as}}(\text{RhO}) \sim 372, 386$ / $\nu(\text{RhRh}) \sim 300, 340$

Координация к ионам родия по аксиальной оси разных фрагментов лиганда в соединениях **17**, **18** вызывает разницу в значениях частот $\nu_{\text{as}}(\text{Rh}-\text{O})$. Фрагменты $[\text{AcO}]$ сохраняются. На связи $\text{Rh}-\text{Rh}$ указывают линии средней интенсивности в СКР в области $300-100 \text{ см}^{-1}$, которые по экспериментальным и расчетным данным находятся в этом интервале волновых чисел для одинарной связи в кластерах $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]$. На сохранение кластера $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$ в комплексах **17** и **18** указывают результаты ЭСП. В ЭСП продукта **16** наблюдаются п.п., характерные для димерных структур, λ_{max} которых соответствуют электронным переходам октаэдрических комплексов Rh^{III} .

В продукте **15** связи ионов родия с группой $(\text{P}=\text{O})$ отсутствуют, что подтверждают близкие значения частот $\nu(\text{P}=\text{O})$, $\nu(\text{POEt})$, $\nu(\text{ArP})$ для соединений **15** и **К[4]Р31**. В спектре ЯМР ^{31}P **15** наблюдается сигнал резонанса ^{31}P (22.7 м.д.), характерный для групп $\text{P}(\text{O})(\text{OH})(\text{OEt})$, что подтверждает отсутствие связи по группе $\text{P}=\text{O}$. Небольшой слабополюсный сдвиг (+1.72 м.д.) указывает на изменения в экранировании ядер атомов фосфора из-за образования ММВС или ВМВС.

В присутствии соединения **1** по-видимому в результате гидратационных взаимодействий в ацетоне происходят внутрисферные превращения $[\text{Ar}-\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2]$ в **К[4]Р31** в арилэтоксигидроксифосфорильные $[\text{Ar}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})(\text{OEt})]$ группы в **К[4]Р31'**:



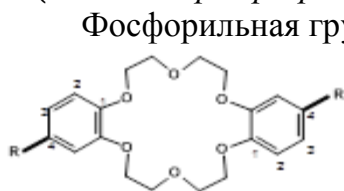
$[\text{Ar}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})(\text{OEt})]$ группы склонны более к образованию водородных связей, что исключает связывание иона родия по кислороду $\text{P}=\text{O}$ группы. При этом для области частот $\nu(\text{OH})_{\text{rez}}$ в ИКС наблюдается широкий мультиплет, указывающий на наличие ММВС и ВМВС и свободные OH -группы. В ИКС ниже 600 см^{-1} наблюдаются частоты $\nu(\text{Rh}-\text{O}_{\text{rez}})$ и $\nu(\text{Rh}-\text{Cl}_{\text{term}})$, высокая интенсивность которых подтверждает внешнесферный характер хлорокомплексов Rh^{III} .

Результаты ЭПР продукта **15** дают дополнительную информацию о строение координационного полиэдра. В спектре ЭПР продукта **15** наблюдается сигнал от системы с неспаренным электроном, отнесенный согласно виду и значениям g -факторов ($g_{\perp}=2.006$, $g_{\parallel} = 1.974$, $\langle g \rangle \approx 2.000$) к фрагментам с резорцид-радикалом $(\text{Rez}^{\bullet})^{-}-(\text{Rh}^{\text{III}})$. Основным состоянием Rh в комплексе является d_{z^2} . Следовательно, имеется искажение координационного полиэдра: в аксиальной плоскости находятся объемные лиганды в виде **K[4]P31'**, создающие сильное кристаллическое поле, на что указывает низкое значение константы сверхтонкого взаимодействия (СТС = 35Э), на экваториальной оси – хлорид-лиганды. Отметим, что в свободном каликс[4]резорцине фрагмент $(\text{Rez}^{\bullet})^{-}$ имеет $\langle g \rangle = 2.0038$. При этом известно, что для кластеров $(\text{Rh}_2)^{\text{V}}$ и $(\text{Rh}_2)^{\text{I}}$ с катион-радикалами, имеющих аксиальное искажение координационного полиэдра, g -фактор имеет значения соответственно – $2.05 \leq \perp g \leq 2.09$, $1.91 \leq \parallel g \leq 1.98$ и $-0.6 \leq \perp g \leq 1.87$, $3.38 \leq \parallel g \leq 4.00$. Для моноядерного комплекса Rh^{II} значение $\langle g \rangle = 2.2$ и более. Присутствие анион-радикала подтверждено, в том числе, сравнением данных ЭСП раствора соединения **15** с модельными системами $\{\text{M}-\text{O}^{-}-\text{Ar}\}$ или $\{\text{M}-\text{O}^{\bullet}-\text{Ar}\}$ (табл.2).

Структурные формулы комплексов **15–18** косвенно подтверждаются результатами дериватографии. В продукте **18** между т.пл (200°C) и т. разл. (275°C) наблюдается разрыв, что указывает на межмолекулярные и внутримолекулярные связывание между группами $\text{P}=\text{O}$ и $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$. Продукт **17** плавится с разложением (235°C), что объясняется образованием только межмолекулярных связей между группами $\text{P}=\text{O}$ и $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$. Структурные единицы продукта **15** формируются в виде капсул и поэтому он более термоустойчив (т.пл=195°C), чем продукт **16** (т.пл=150°C), в котором полимерная цепь хлорокомплексов Rh^{III} связывается с каликсрезорциновой матрицей через кислород $\text{P}=\text{O}$ групп с образованием разветвленной структуры.

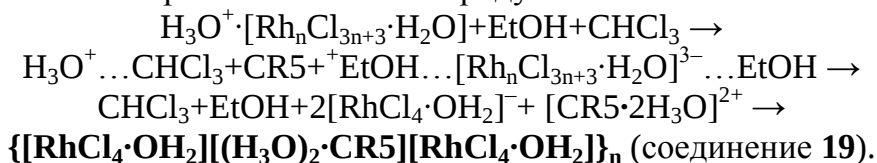
Отметим, что в реакциях соединений **1** и **4** с диэтоксифосфорил-функционализированным **K[4]P31** и также с аминоалкилфункционализированными **K[4]P32–K[4]P34** (см. далее) наблюдается стабильность конформационного и конфигурационного состояния каликсрезорциновой структуры. На это указывают результаты ИКС для комплексов: триплетные п.п. $\nu(\text{Ar})$, $\nu(\text{CH})_{\text{CH}}$, $\nu(\text{C}_{\text{Ar}}\text{O})$, $\delta(\text{CH})_{\text{Ar}}$, $\nu(\text{CC})$ в области $1180-1130 \text{ см}^{-1}$ и частоты $\{\delta(\text{CH})_{\text{Ar}}^{\text{непл}}$, $\nu(\text{Ar})$, $\nu(\text{COC})$, $\nu(\text{CC})\}$ в виде асимметричной широкой п.п. в области $810-870 \text{ см}^{-1}$. Характер п.п. и их численные значения в ИКС продуктов практически не изменяются. Незначительное смещение значений связано с вхождением металлического ядра в состав продуктов.

3. Реакции $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ с диэтоксифосфорилфункционализированным **DB18CR6** (*транс-4,4'-бис(диэтоксифосфо-рил)бифенил-18-краун-6* или **CR5**).



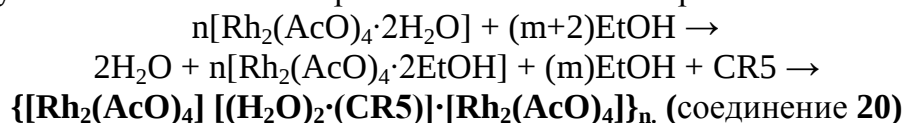
trans-**CR5**: $\text{R} = \text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$ или **4** с **CR5** для выделения продукта в твердую фазу, определяющую роль играет соотношение реагентов и свойства растворителя.

При соотношении **1**: **CR5** = 1: 2 в среде этанола и хлороформа с выходом ~ 44.5% выделен темно-коричневый ионный продукт **19** с т.пл. 226°C:



В схеме реакций соединение **1** записано как $(\text{H}_3\text{O}) \cdot [\text{Rh}_n\text{Cl}_{3n+3} \cdot \text{H}_2\text{O}]$. Использование органических растворителей подавляет гидролиз соединения **1**.

В реакциях соединения **4** молекулы воды замещаются ацидолигандами либо нейтральными молекулами. При соотношении **4**: **CR5** = 2: 1 в EtOH с выходом 47% выделен голубой комплекс **20** нейтрального типа с т.пл./т.разл. 200/210°C:



Результаты ЯМР¹H с подавлением расщепления на фосфоре показывают, что при координации на металлическом ядре структура **CR5** в продуктах **19** и **20** не изменяется по сравнению с **CR5** и наблюдается только расщепление и изменение формы сигналов, что указывает на комплексообразование. Для продуктов **19** и **20** зафиксированы также соответственно сигналы резонанса ¹H (δ_{H} , м.д., Me₂CO-d₆, ТМС): для H_3O^+ (10.87, уш. с, 6H) и H_2O (4.95, ш.с, 4H) и CH_3 в $[\text{AcO}]^-$ (2.15, с, 12H; 2.01, с, 12H).

Кроме того, для **19** и **20** наблюдаются один сигнал резонанса ³¹P (соответственно δ_{P} =14.79 м.д. и δ_{P} =18.01) и сильнопольные координационные сдвиги (соответственно $\Delta\delta_{\text{P}}$ = -4.85 м.д. и $\Delta\delta_{\text{P}}$ = -1.63 м.д.) по сравнению с **CR5** (δ_{P} =19.64), указывающие на изменения в экранировании ядер фосфора с образованием P—O→Rh связей одного типа для всех атомов фосфора макроциклов и симметричное строение продуктов.

Результаты ЯМР³¹P подтверждаются изменениями в ИКС продуктов. В ИКС продукта **19** зафиксирована интенсивная нерасщепленная п.п. $\nu(\text{P}=\text{O}) \sim 1224 \text{ см}^{-1}$ (1263 см^{-1} в **CR5**). Ниже 500 см^{-1} фиксируются частоты $\nu(\text{Rh}-\text{O})_{\text{P}=\text{O}} \sim 440 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{Rh}-\text{Cl}_{\text{term}}) \sim 329 \text{ см}^{-1}$. Образование эфирными атомами кислорода макроциклов комплексов гидроксония подтверждают частоты $\nu(\text{H}_3\text{O}^+) \sim 3190, 3210, 1990, 2000, 1737, 1710 \text{ см}^{-1}$.

При этом в ИКС продукта **20** также наблюдается нерасщепленная п.п. $\nu(\text{P}=\text{O}) \sim 1224 \text{ см}^{-1}$ и $\nu(\text{Rh}-\text{O})_{\text{P}=\text{O}} \sim 440 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{Rh}-\text{O}) \sim 343$ и $\nu_{\text{as}}(\text{Rh}-\text{O}) \sim 382 \text{ см}^{-1}$. Образование комплексов воды эфирными атомами кислорода макроциклов подтверждает появление частот $\nu(\text{O}-\text{H}) \sim 3440 \text{ см}^{-1}$ и $\delta(\text{H}_2\text{O}) \sim 1637, 1650 \text{ см}^{-1}$.

Анизольные атомы кислорода не участвуют в комплексообразовании, поскольку частоты $\nu_{\text{s}}(\text{Ar}-\text{OC}) \sim 1263-1264 \text{ см}^{-1}$ своего положения не меняют в соединениях **19**, **20** и **CR5**. Уменьшение количества п.п. $\nu_{\text{as}}(\text{COC}) - 1127 \text{ см}^{-1}$ (в **20**) и 1126 см^{-1} (в **19**) по сравнению с **CR5** (1119, 1110 см^{-1}) указывает на уменьшение конформационной неоднородности OCCO звеньев при комплексообразовании симметричных продуктов.

Данные ЭСП (p-тели Me₂CO, MeOH_{безв}) указывают на переходы электронов в пределах параметра расщепления d-уровня октаэдрических разнолигандных

хлоридных комплексов Rh^{III} в соединении **19** ($\lambda_{\text{max}} = 430, 450, 470, 510, 530, 600$ нм; для соединения **1** – $\lambda_{\text{max}} = 225, 250, 375, 410, 440, 470, 510, 530$ нм).

Для соединения **20** (р-тели Me_2CO , $\text{MeOH}_{\text{безв}}$) наблюдаются электронные переходы ацетатных кластеров $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$: $439\{\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{Rh}-\text{O})\}$, $585\{\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{Rh}_2)\}$ и $(\pi \rightarrow \pi^*) \sim 220-240$ нм. Расщепление полосы бензольного поглощения (для **CR5** – 276 нм) в обоих продуктах (для **19** – 276, 283 нм и для **20** – 278, 285 нм) указывает на образование комплексов эфирными атомами кислорода краун-кольца. Результаты физико-химических исследований подтверждают предложенные структурные формулы.

4. Влияние растворителя и лиганда на состав продуктов в реакциях $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ с аминоалкилфункционализированными каликс[4]резорцинами

Для соединений родия отмечено сродство к веществам, содержащим в своем составе донорные атомы азота. Поэтому далее в реакции введены аминоалкилфункционализированные каликс[4]резорцины (рис. 6, рис. 8 см. далее).

4.1. Реакции соединения **1** с аминокаликсрезорцинами изучены в ацетоне и этаноле на примере **KP33** (рис. 6). Аминогруппы в составе полифункциональных каликс[4]резорцинов будут составлять конкуренцию гидроксигруппам и насыщенной π -электронной плотностью полости, образованной резорциновыми группами.

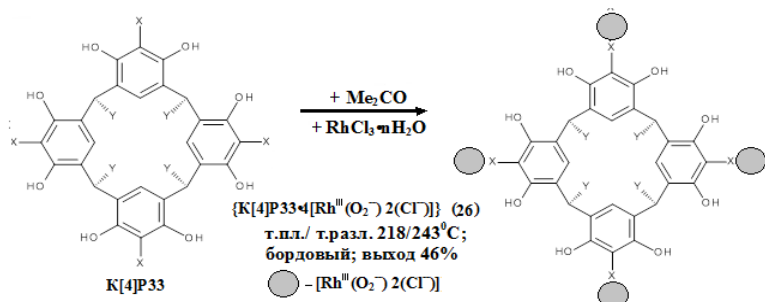


Рисунок 6 – Схема образования продукта **26** в Me_2CO ; **K[4]P33** (конус, гссс-изомер): $\text{X} = \text{R}^5 = \text{CH}_2\text{-NMe}_2$; $\text{Y} = \text{Ar}$ или $\text{Y} = \text{Ar-Me}$ (красно-оранж. порошок, т.пл. 225°C)

Реакция между **1** и **K[4]P33** в Me_2CO протекает с образованием парамагнитного комплекса **26** (рис. 6), в спектре ЭПР которого обнаружен сигнал от системы с неспаренным электроном, отнесенный согласно ряду источников по виду и значениям g -факторов ($g_1 = 2.103$, $g_2 = 2.034$, $g_3 = 1.970$, $\langle g \rangle = 2.036$) к системе $\text{Rh}^{\text{III}}(\text{O}_2^-)$.

ЭПР-спектры с подобными значениями $\langle g \rangle$ и ромбичностью ($g_1, g_2 > 2$, $g_3 < 2$) получены для ряда пероксокомплексов Rh^{III} с азотсодержащими макроциклами, насыщенными электронной плотностью, например, с порфиринами.

Образование связей $\text{Rh}-\text{O}-\text{O}$ в комплексе **26** подтверждают также исследования ИКС. Частота $\nu(\text{O}-\text{O})$ находится ~ 1027 cm^{-1} и характерна для пероксид-иона, поскольку для аддуктов молекулярного кислорода п.п. $\nu(\text{O}-\text{O})$ находятся в более высокочастотной области $1555\text{--}1580$ cm^{-1} . Сравнением растворов комплекса **26** (растворители – ДМСО, $\text{MeOH}_{\text{безв}}$) с модельными системами вида $\text{M}(\text{O}_2^-)$ выделены п.п. внутрелигандных переходов ($\lambda_{\text{max}} \sim 230, 245, 280$ нм) и высокоэнергетические п.п. радикальной системы – 400, 460, 500 нм; п.п. (d–d) переходов малоинтенсивны и закрыты п.п. ПЗ ($\lambda_{\text{max}} \sim 310, 360, 380$ нм).

По данным элементного анализа и масс-спектрометрии отношение $\text{Rh} : \text{K[4]P33} = 4 : 1$. Образование связей $\text{N} \rightarrow \text{Rh}$ происходит по каждому N^{III} -центру. Нерасщепленная структура п.п. $\nu(\text{Rh}-\text{N}) \sim 425$ cm^{-1} и $\nu(\text{Rh}-\text{Cl}_{\text{term}}) \sim 333$ cm^{-1} указывает на образование связей одного типа с каждым из атомов азота или хлора.

В реакции соединений **K[4]P33** и **1** в EtOH выделен диамагнитный комплекс **27** (т.пл/т.разл 200/212°C, цвет бордово-коричневый, выход 50%):

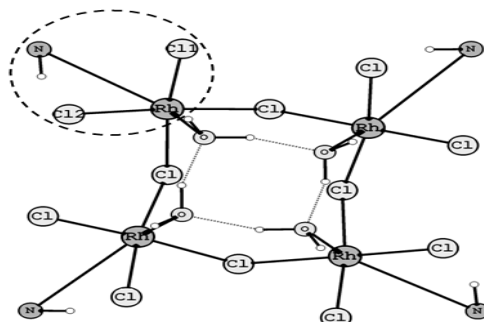
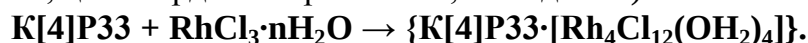


Рисунок 7 – Родийсодержащий фрагмент (вид сверху) в продукте **27**

По данным квантовохимических расчетов максимально протонированная форма **K[4]P33** в соединении **27** термодинамически выгодна (–225.94 кДж/моль) и протонированные диметиламиногруппы **K[4]P33** стабилизируют аквахлорокомплексы Rh^{III} (рис.7). При этом связи $r(\text{Rh}-\text{N}) = 3.775\text{--}3.844\text{\AA}$, $r(\text{Cl1}-\text{N}) = 3.727\text{--}3.769\text{\AA}$, $r(\text{Cl2}-\text{N}) = 3.041\text{--}3.078\text{\AA}$ равнозначны. Следовательно, атомы родия и хлора равноудалены от протонированного атома азота (рис. 7). Образованное комплексное соединение можно отнести к *металлокавитандам*.

ЭСП продукта **27** (растворители – ДМСО, MeOH_{бездв}) указывают на наличие полядерной хлоридной системы ($\lambda \sim 505$ нм); также присутствуют п.п. внутрелигандных переходов ($\lambda \sim 230\text{--}260$, 280–288нм) и ПЗ ($\lambda \sim 310$, 340, 360, 380нм). На наличие хлорокомплексов родия, связанных с аминфрагментами и молекулами воды, указывают в ИКС частоты (см^{-1}): $\{\nu(\text{O}-\text{H})_{\text{рез}} + \nu(\text{O}-\text{H})_{\text{H}_2\text{O}}\} \sim 3290, 3380, 3430, 3510$; $\nu(\text{CN}) \sim 1220, 1090$; $\nu(\text{Rh}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}) \sim 490, 470$; $\nu(\text{Rh}-\text{N}) \sim 418$; $\nu(\text{Rh}-\text{Cl}_{\text{term}}) \sim 340, 332$; $\nu(\text{Rh}-\mu\text{-Cl}) \sim 290, 285$.

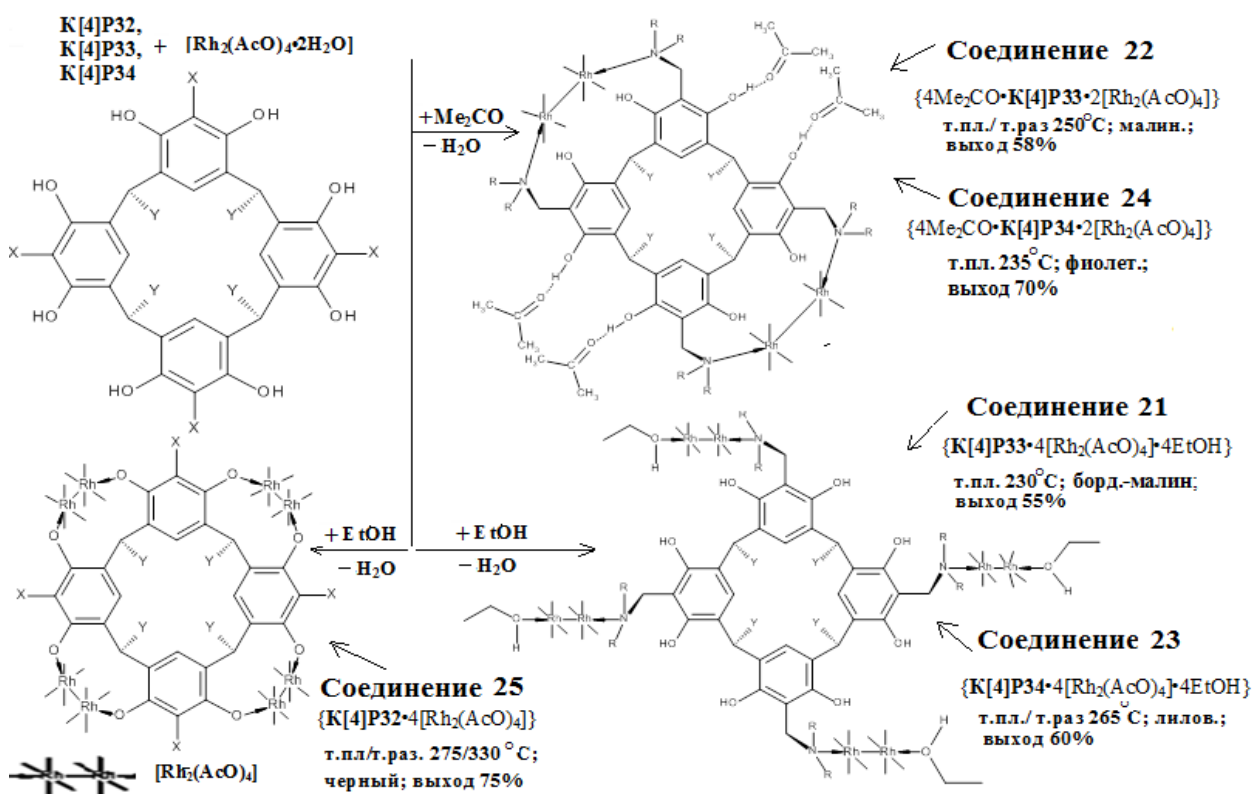


Рисунок 8 – Схема образования продуктов **21–25**. Лиганды: **K[4]P32** (фиолет., т. пл. 211°C): X = H, Y = R⁴ = Ar–NMe₂; **K[4]P33** (красно-оранж., т.пл. 225°C): X = R⁵ = CH₂–NMe₂; **K[4]P34** (оранж., т.пл. 230°C): X = R⁶ = CH₂–NEt₂. В **K[4]P33** и **K[4]P34** – Y = Ar или Y = Ar–Me

4.2. В реакциях соединения **4** с аминокаликс[4]резорцинами **K[4]P33** и **K[4]P34** (рис. 8 см. ранее) установлено, что конкуренция между ионами родия и молекулами растворителя за донорные центры формирует разные по составу и строению продукты с одинаковыми лигандами: в EtOH – соединения **21**, **23**, в Me₂CO – соединения **22**, **24**. Длина аминоалкильного радикала в лигандах на образование продуктов не влияет. Однако расположение аминоалкильных радикалов в лигандах относительно плоскости молекулы влияет и продукт **25** образуется при взаимодействиях соединения **4** с **K[4]P32** только в среде этанола (рис. 8). В ацетоне 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 структуры с участием, очевидно, неподеленной электронной пары (НЭП) атома азота.

Для продуктов **21-24**, наблюдаются более низкие т.пл. по сравнению с продуктом **25**, что указывает на большую устойчивость последнего (рис. 8). При этом у всех продуктов т.пл. более низкие, чем т.разл. соединения **4** (305°C), подтверждая внешнесферный характер расположения фрагментов [Rh₂(AcO)₄] по отношению к каликсрезорциновой матрице во всех продуктах.

Данные ЭСП растворов продукта **21-25** подтверждают сохранение кластера (Rh^{II})₂ и присутствие каликсрезорциновой структуры в составе соединений (табл. 3). Комплексы **22** и **24** менее симметричны, что выражено в большем числе п.п.

Таблица 3 – Результаты электронной спектроскопии продуктов **21-25**

ЭСП (MeOH, ДМСО): λ _{max} , нм; l=1 см; ν _к =3 мл; C=10 ⁻³ -10 ⁻⁴ М	
Лиганд K[4]P33: 230, 245, 280, 300 (π→π*, тетрамер); 320, 350, 370 (перенос заряда ПЗ)	
Продукт 21: 235, 270, 290 (π→π*, тетрамер.); 310, 340, 385 (ПЗ); 475 [π*(Rh ₂)→σ*(RhO), σ*(RhN)]; 505 [π*(Rh ₂)→σ*(Rh ₂)].	Продукт 22: 233, 275, 290 (π→π*, тетрамер.); 310, 340, 385 (ПЗ); 435, 460, 485 [π*(Rh ₂)→σ*(RhO), σ*(RhN)]; 560, 570, 580 [π*(Rh ₂)→σ*(Rh ₂)].
Лиганд K[4]P34: 230, 245, 280, 300 (π→π*, тетрамер.); 320, 350, 370 (ПЗ);	
Продукт 23: 235, 255, 270, 290 (π→π*, тетрамер.); 310, 340, 385 (ПЗ); 470 [π*(Rh ₂)→σ*(RhO), σ*(RhN)]; 500 [π*(Rh ₂)→σ*(Rh ₂)].	Продукт 24: 235, 255, 270, 290 (π→π*, тетрамер.); 310, 340, 385 (ПЗ); 440, 455, 470 [π*(Rh ₂)→σ*(RhO), σ*(RhN)]; 550, 570, 585 [π*(Rh ₂)→σ*(Rh ₂)].
Лиганд K[4]P32: 230, 260, 275, 298 (π→π*, тетрамер.); 351, 395 (ПЗ), 448	
Продукт 25: 230, 245, 288, 295 (π→π*, тетрамер.); 363, 398 (ПЗ); 470 [π*(Rh ₂)→δ*(RhO)]; 535, 500 [π*(Rh ₂)→σ*(Rh ₂)]	

Реакции **4** с **K[4]P33** и **K[4]P34** протекают с замещением аксиальных лигандов (молекул H₂O) и образованием связей N→Rh, что подтверждают данные ИКС (ваз., см⁻¹), СКР (алюм. фольга, см⁻¹). В частности, присутствуют частоты ν_s(Rh–O), ν_{as}(Rh–O), ν(Rh–Rh), ν(Rh–N) соответственно для: **21** – 344, 353 и 382, 303 и 342, 410; **22** – 344, 382, 300 и 350, 412; **23** – 347, 352 и 386, 300 и 340, 415; **24** – 346, 385, 302 и 348, 419. Частоты ν(CN), наблюдаемые в **K[4]P33** и **K[4]P34** соответственно ~ 1212, 1090 и 1192, 948 претерпевают изменения. В продуктах **22** и **24** высокочастотная п.п. ν(CN) смещается в коротковолновую область на ~17 и 20 см⁻¹; положение низкочастотной п.п. ν(CN) не изменяется. Для продуктов **21** и **23** имеет место

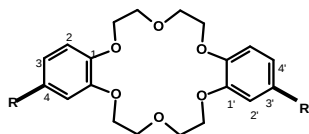
исчезновение высокочастотной п.п. $\nu(\text{CN})$, однако, низкочастотная п.п. остается. Значительных изменений для $\nu(\text{OH})_{\text{rez}}$ не наблюдается. Для **21**, **23** наблюдается уширение п.п. $\nu(\text{OH})_{\text{rez}}$ (практически сливаются в одну), что вместе с новыми п.п. в области $600\text{--}500\text{ см}^{-1}$ указывает на образование связей $\text{Rh}\text{--}\text{O}_{\text{Et}}$. В случае продукта **25** интенсивность $\nu(\text{CN})$ увеличивается, не изменяясь (в **K[4]P32** – 1212, 1090; в **25** – 1212, 1089) и происходит перераспределение п.п. $\nu(\text{OH})_{\text{rez}}$ (3442–3580) по сравнению со свободным **K[4]P32** (3581, 3222). В области $600\text{--}400$ наблюдаются частоты координированных гидрокси/ феноксигрупп и появляется новая п.п. колебаний связи $\nu(\text{Rh}\text{--}\text{O}_{\text{rez}}) \sim 450$ (п.п. внутрелигандных колебаний существенно менее интенсивны). Присутствуют частоты: $\nu_s(\text{Rh}\text{--}\text{O})/\nu_{\text{as}}(\text{Rh}\text{--}\text{O}) \sim 344/382$ в ИКС; $\nu(\text{Rh}\text{--}\text{Rh}) \sim 305, 345$ в СКР.

По результатам ЭПР и кондуктометрии соединения **21**, **22**, **24**, **25** являются диамагнитными и неионными. В спектре ЭПР продукта **23** присутствуют сигналы от резорцид-радикала с $g=2.0038$ (СТС = 12 Э) и комплекса родия с $g_1=2.105$, $g_2=2.031$, $g_3=1.974$ ($\langle g \rangle = 2.037$, СТС=24 Э). Комплекс родия имеет ромбическое искажение координационного полиэдра ($g_1, g_2 > 0$, $g_3 < 0$): в экваториальной плоскости находятся связанные с каликсрезорциновой матрицей объемные аминодиэтильные фрагменты, создающие более сильное кристаллическое поле.

Спектральные характеристики (ИКС, СКР, ЭСП) продукта **23** указывают на присутствие связей $\text{Rh}\text{--}\text{O}$ ацетатных групп, отсутствие частицы (O_2^-) со связью $\text{O}\text{--}\text{O}$, а также на сохранение связей $\text{Rh}\text{--}\text{Rh}$. Очевидно, чувствительная к изменениям в электронной структуре π -система каликс[4]резорцина образует для стабилизации кластеров $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$, имеющих свободные молекулярные орбитали, резорцид-радикалы $(\text{Rez}^\bullet)^-$. Этому процессу способствует и форма цвиттер-иона, в которой существуют аминакаликсрезорцины в растворе и облегчающая процессы электронного переноса, и также стабилизацию этих продуктов. Стабилизация промежуточных состояний окисления ионов родия за счет анион-радикальной системы макроциклов отмечена, например, в [Zhang X.X. , *et.al.* Inorg. Chem. 2000. V. 39, N. 23. P. 5318]. Данный процесс наблюдается только для соединения **23**, в синтезе которого используется **K[4]P34**, что можно объяснить стерической загруженностью аминодиэтильными радикалами. Результаты элементного анализа и дериватографии **21**–**25** соответствуют брутто-формулам и полученным на основании спектральных характеристик структурным формулам.

5. Реакции $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ с *цис*-4,3'-бис(динитро)бифенил-18-краун-6 (**CR6**) и *цис*-4,3'-бис(диамино)бифенил-18-краун-6 (**CR7**).

Реакции соединений **1** и **4** с азотфункционализированными **DB18CR6** проведены с **CR6** и **CR7**. Нитрогруппы и аминогруппы конкурируют с эфирными и анизольными атомами кислорода в лигандах. Сопряжение арильных групп с амино-



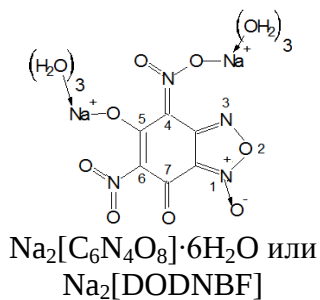
cis-**CR6**: R = NO₂; *cis*-**CR7**: R = NH₂

группой уменьшают ее основность. Сопряжение арильных групп с нитрогруппой смещает на кислород нитрогрупп дополнительно электронную плотность. В реакциях **4** с **CR** (**CR6**, **CR7**) в твердую фазу выделены соответственно продукты **28** и **29**.

Молекулы воды в **4** очевидно замещаются на молекулы EtOH и, смешиваясь с ним, обволакивают внешнесферно молекулы **CR** по схеме:



Взаимодействие соединения **1** с **CR6** и **CR7** при нагревании до температуры кипения растворителя приводит к образованию трудноразделимых смесей смолообразного характера.



Реакция соединения **1** с динатриевой солью диоксидинитробензофураксана (**Na₂DODNBF**, т. разл. 290°C), как модельном лиганде, имеющим в качестве функциональных фрагментов две нитрогруппы, в водно-ацетоновой среде привело к образованию $[\text{Rh}_4^{\text{III}}(\text{C}_6\text{N}_4\text{O}_8)_4\text{Cl}_{16}]_2 \cdot \text{Rh}_{26}^{\text{III}}\text{Cl}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (т.пл./т.разл. ~116/301°C) – диамагнитного устойчивого продукта **30** неионного типа красно-оранжевого цвета. Бензофураксановый цикл в продукте **30** сохраняется (рис.9).

Для соединения **30** структурная формула представлена в виде координационного макроцикла, состоящего из мономерных звеньев с соотношением 1: 1 = **Rh**: $[\text{DODNBF}]^{2-}$ и сшитых аквахлорокомплексами родия между собой (рис. 9). Формирование надмолекулярной структуры осуществляется с участием нитро-, гидроксигрупп и фуоксанового цикла. Соединение **1** способствует макроциклизации иона $[\text{DODNBF}]^{2-}$. Образованная объемная структура препятствует восстановлению Rh^{III} , хотя ион $[\text{DODNBF}]^{2-}$ является редоксактивным.

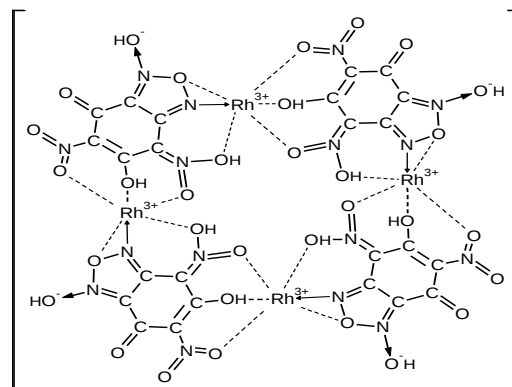


Рисунок 9 – Структурная формула координационного узла **30** без учета аквахлорокомплексов Rh^{III}

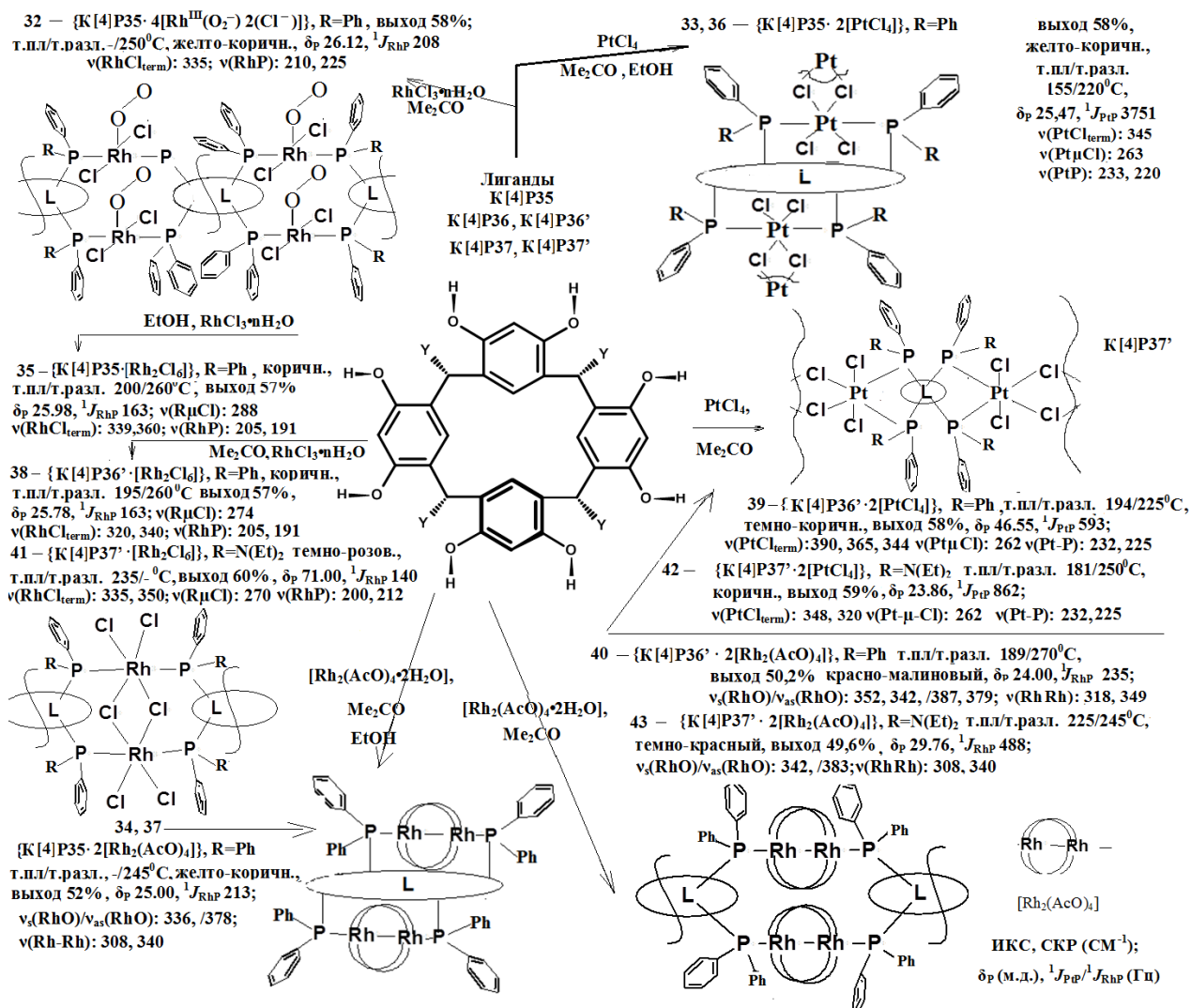
Взятый для сравнения PtCl_4 образует продукт $[\text{Pt}(\text{HC}_6\text{N}_4\text{O}_8) \cdot (\text{H}_2\text{O}) \text{Cl}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – низкомолекулярный хелат (**31**), где аквахлорокомплекс Pt^{II} связан с атомом N^3 фуоксанового цикла и с одним из атомов O нитрогруппы, связанной с атомом C^4 .

6. Реакции соединений родия(III), диродия(II), платины(IV) с *P*(III)-производными каликс[4]резорцинов.

Среди многообразия P^{III} -содержащих лигандов распространены фосфиновые, менее основные по сравнению с аминами, что связано с большей диффузностью валентных орбиталей фосфора и его менее высокой электроотрицательностью по сравнению с атомом азота. 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. В производных **K[4]P** с P^{III} -функциональными фрагментами у атома фосфора появляется сверхобъемный заместитель (каликсрезорциновая матрица), создающий необычные стерические эффекты. Основной объект исследований – соединение **1**; дополнительно для сравнения взяты соединения **3** и **4**. **K[4]P35** является производным

каликс[4]резорцина, в котором по нижнему ободу молекулы введены группы Ar-PPh_2 .

Продукты **32-37** выделены в ацетоне и этаноле в реакциях соединений соответственно **1, 3, 4** с **K[4]P35** (рис. 10).

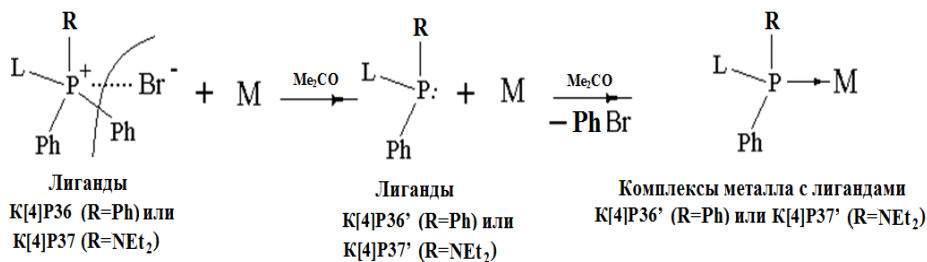


Соединения **32-37** образуются за счет нуклеофильного замещения или присоединения в результате донорно-акцепторного взаимодействия между ионами металлов и атомами P^{III} в R^7 -группах лиганда **K[4]P35** (рис. 10).

Соединения **K[4]P36-K[4]P37** относятся к супрамолекулярным квазифосфониевым солям, содержащим по нижнему ободу молекулы солевые структуры в виде соответственно фрагментов трифенилфосфонийбромида $[\text{Ar-PPh}_3]^+\text{Br}^-$ и диэтиламинодифенилфосфонийбромида $[\text{Ar-P(Ph}_2\text{N(Et}_2\text{))}^+\text{Br}^-$.

Сравнение поведения Р- и Р,N-функциональных центров в лигандах охватывает вопросы конкурентного связывания с ионами металлов.

Продукты **38-43** получены в реакциях соответственно соединений **1, 3, 4** с **K[4]P36-K[4]P37** только в ацетоне (рис. 10), поскольку квазифосфониевые соли, взаимодействуя с этанолом, превращают его в этилгалогениды. Исходя из свойств квазифосфониевых солей можно утверждать, что в ацетоне в лигандах **K[4]P36** и **K[4]P37** происходит гетеролитический разрыв (рис. 11) одной из связей Р-Ph с отщеплением фенилбромидом PhBr и превращением групп R⁸ и R⁹ в группы R⁷ и R¹⁰ соответственно с образованием каликсфосфинов **K[4]P36'** и **K[4]P37'** соответственно.



Подобное протекание реакций отмечено в [Reimann E. Chem. Ber., 1969, V.102, P.2881; Красильникова Е.А., и др. ЖОХ. 1993. Т.63, №4. С. 848].

Рисунок 11 – Схема образования соединений **38-43**

Превращениям способствует дестабилизация электронной плотности в макроцикле под влиянием растворителя и ионов МПГ. В результате внутрисферных превращений, индуцированных растворителем и способствующих понижению восстановительной активности лиганда, образующиеся Р^{III}-группы с НЭП на атоме фосфора вносят стабилизирующий эффект, обеспечивая устойчивость степени окисления атома фосфора и иона металла. Далее происходит донорно-акцепторное взаимодействие между ионами металлов **1, 3, 4** и группами R⁷ в **K[4]P36'** либо R¹⁰ в **K[4]P37'** с участием НЭП атомов фосфора подобно реакциям с **K[4]P35**.

Наблюдается образование связей металл-фосфор и комплексообразование по Р^{III}-центру, как более поляризуемому и обладающему стабилизирующим эффектом. Этот вывод подтверждается, в частности, отсутствием валентных колебаний связей М-N и отсутствием изменений для ν(NCC) и ν(PNC) в области 1200-400 см⁻¹.

6.1. Сравнительная характеристика комплексов Rh^{III}, (Rh^{II})₂, Pt^{IV} с Р^{III}- и Р^{III}, N^{III}-производными каликс[4]резорцинов.

При анализе дифрактограмм продуктов **32-43** установлено образование новых фаз и их существенное отличие от соответствующих чистых компонентов – лигандов и соединений **1, 3, 4**, что указывает на образование новых устойчивых соединений.

Важно отметить, что для соединений **32-43** в ИКС наблюдаются п.п. в интервалах (650-800, 510-560, 410-480) см⁻¹, относимые в ИК-спектрах третичных фосфинов или аминфосфинов к валентным и деформационным колебаниям связей Р-С и Р-С_{Ar}, что указывает на сохранение Р^{III}-групп и этих связей в продуктах. Кроме того, в ИКС наблюдаются интенсивные п.п. ν(OH)_{rez} ~ 3400-3170 см⁻¹ и ν(CC)_{Ar} ~ 1610-1500 см⁻¹, указывающие на наличие каликсрезорциновой структуры. Конформационное и конфигурационное состояние каликсрезорциновой структуры, несмотря на процессы комплексообразования и внутрисферные превращения лигандов, сохраняется на, что указывают данные ИКС комплексов: наблюдается как и в лигандах два максимума поглощения в интервалах 1180-1130 см⁻¹ для колебаний ν(Ar), ν(CH)_{CH}, ν(C_{Ar}O), δ(CH)_{Ar}, ν(CC) и дублет в интервалах 870-820 см⁻¹ для

колебаний $\{\delta(\text{CH})_{\text{Ar}}^{\text{непл}}, \nu(\text{Ar}), \nu(\text{COC}), \nu(\text{CC})\}$. Характер полос и численные значения практически не изменяются; наблюдается незначительное смещение значений, связанное с вхождением тяжелого металла в состав комплексов.

Сравнение спектров ЯМР¹H лигандов и комплексов в конформационно-чувствительной области также показали два набора конформационно зависимых сигналов *o*- и *m*-протонов резорцинольных колец в области 5.4-5.8, 6.0-6.4 м.д. и 5.8-5.9, 6.1-6.6 м.д. Метиновые протоны дают один набор сигналов в области 5.6-5.8 м.д., что характерно для *rctt*-изомеров.

Один сигнал резонанса ³¹P в спектрах ЯМР³¹P продуктов **32-43** указывает на эквивалентность всех атомов фосфора макроциклов с образованием связей P→M одного типа и симметричное строение (рис.10). Положения и значения резонансов ³¹P (δ_{P}), значения ¹J_{M-P} (рис.10) соответствуют дифенифосфину или диметиламинофенифосфину, координированному к ионам Rh^{III}, (Rh^{II})₂ и Pt^{IV}. Для парамагнитного комплекса Rh^{III} (**32**) ¹J_{RhP} имеет более высокие значения, поскольку присутствие неспаренного электрона влияет на магнитное ядро, приводя к ее увеличению.

Исходя из значений ¹J_{RhP} для соединений **35, 38** (рис.10), можно заключить, что свойства фосфорсодержащих групп, входящих в **K[4]P35** и в **K[4]P36'** аналогичны, что указывает на их тождественность. Изменения в природе заместителей у атома фосфора в фосфинсодержащем фрагменте отражаются на величине координационного сдвига ($\Delta\delta_{\text{P}}$), увеличивающимся от P^{III}-групп (продукт **38**, $\Delta\delta_{\text{P}}=3.78$) к P^{III},N^{III}-группам (продукт **41**, $\Delta\delta_{\text{P}}=25.63$). Этот вывод подтверждает также разница в значениях ¹J_{PRh} между комплексами **35, 38** с одной стороны и **41**, составляя $\Delta^1J_{\text{PRh}} = 23$ Гц.

Близкие процессы наблюдаются и для комплексов (Rh^{II})₂ и Pt^{IV}. Например, для соединений **40** и **43**, представляющих комплексы (Rh^{II})₂ наблюдается увеличение ¹J_{PRh} до 235 Гц между значениями ¹J_{PRh} комплексов, связанное с возрастанием суммарной электроотрицательности N-гетероатомов-заместителей при атомах фосфора. Увеличение ¹J_{PRh} до 275 Гц между значениями ¹J_{PRh} для комплексов **34, 37** с одной стороны и **43**, очевидно, связано с разным расположением ацетатных кластеров (Rh^{II})₂ по отношению к каликсрезорциновой матрице. В соединениях **33, 36**, представляющих комплексы Pt^{IV}, фосфинсодержащие группы находятся в *транс*-положении по отношению к хлорид-ионам, а в соединениях **39, 42** – в *цис*-положении, поскольку для транс-фосфинов ¹J_{PtP} имеет большее значение, чем для цис-фосфинов (рис.10).

Характер координации фосфорсодержащих групп в соединениях **32-43** оценён по данным длинноволновых ИКС и указывает на наличие связей P→M (рис.10, M=Rh, Pt). Кроме того, для части комплексов фиксируются связи M–Cl, для других связи M–Cl и M–μ–Cl, что указывает на включение моноядерных либо полиядерных металлохлорофрагментов. Наличие частот $\nu_{\text{as}}(\text{Rh}-\text{O})$ и $\nu_{\text{s}}(\text{Rh}-\text{O})$ свидетельствует о сохранении ацетатных фрагментов в кластере (Rh^{II})₂. Колебания $\nu(\text{AcO})$ сохраняются и представлены в ИКС в виде ассиметричных перекрестных п.п. совместно с $\nu(\text{CC})_{\text{Ar}}$ в области 1598-1502 см⁻¹.

По данным ЭСП в растворах комплексов **34, 37, 40, 43** (растворитель MeOH, ДМСО) наблюдаются по две или одной п.п. в области 550-530, 400-465 нм, характерные для электронных переходов ацетатных кластеров (Rh^{II})₂, что указывает

на сохранение степени окисления ионов. В ЭСП комплексов Rh^{III} – **35**, **38**, **41** наблюдается расщепленная на триплет **п.п.** в области 420-490 нм, характерная для низкоспиновой шестикординатной конфигурации Rh^{III} . В ЭСП комплексов Pt^{IV} – **33**, **36**, **39**, **42** наблюдается смещение **п.п.** переноса заряда в область высоких энергий, поэтому наблюдается значительное количество **п.п.** (d-d) переходов и переноса заряда в УФ- и видимой области 340-600 нм. Внутрелигандные колебания для всех комплексов фиксируются в области 280-320, 220-270 нм. Соединения **33–43** относятся к диамагнитным комплексам-неэлектролитам.

В спектре ЭПР парамагнитного комплекса **32** обнаружен сигнал от системы с неспаренным электроном, отнесенный по виду и значениям g-факторов ($g_1=2.103$, $g_2=2.028$, $g_3=1.974$, $\langle g \rangle=2.035$) к системе $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{O}_2^-)]$. Подобного вида спектр ЭПР с ромбичностью $g_1, g_2 > 2, g_3 < 2$ наблюдается, например, для $\{(\text{tetraphenylporphyrin})\text{Rh}(\text{O}_2^-)(\text{PPh}_3)\}$ [Anderson J. E., et al. Inorg. Chem.1986. V.25, № 18. P.3224]. Низкие значения $\langle g \rangle$ и константы СТС (20.5Э) указывают на существенный вклад орбиталей (O_2^-) в орбиталь неспаренного электрона: (O_2^-) находится на аксиальной оси симметрии, фосфорсодержащие лиганды – на экваториальной оси симметрии. Понижение порядка связи в молекуле O_2 с превращением в пероксид-ион подтверждено данными ИКС и ЭСП. Частота $\nu(\text{O}-\text{O})$ находится в области ИКС, характерной для пероксид-ионов (1027 см^{-1}). В ЭСП выделены высокоэнергетические **п.п.**, характерные для систем $\text{M}(\text{O}_2^-)$ с $\lambda_{\text{max}} \sim 340, 530, 550 \text{ нм}$.

В заключении по пунктам 2-6 отметим, что конкуренция между ионами металлов и молекулами растворителя за связывание донорных центров и способность каликс[4]резорциновой структуры к внутри- и межмолекулярному перераспределению электронной плотности вносят свои особенности в реакции, формируя разные по составу и строению комплексы в этаноле и ацетоне: **15** (капсула), **16**, **26**, **32**, **35** (разветвлённые структуры), **27** (металлокавитанд). Аналогичная ситуация наблюдается в реакциях с соединением **4**. Соединения **17-18**, **22-24**, **33** (**36**), **34** (**37**) представляют разветвленные структуры, комплекс **25** – металлокавитанд. Наблюдается сохранение кластера $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$ с тетраацетатными мостиками. Реакции с соединением **3** протекают аналогично реакциям с соединением **4**. В реакциях реализуются разные пути образования продуктов, например,: нуклеофильное замещение/присоединение с образованием диамагнитных комплексов в ацетоне и этаноле, электронный перенос и формирование парамагнитного комплекса, содержащего частицу $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{O}_2^-)]$ в ацетоне, внутрисферные превращения фосфонио- или диметиламинофосфониобромидов в стабильные фосфиновые или диметиламинофосфиновые группы под влиянием растворителя и иона металла независимо от используемого соединения платинового металла в Me_2CO .

7. Перспективы практического использования синтезированных соединений

В рамках настоящей работы подробно рассмотрены каталитические свойства (**КС**) каликс[4]резорциновых метилендиметиламино- и арилдифенилфосфиносодержащих пероксодихлорокомплексов Rh^{III} – соединений **26**, **32** в модельной реакции ГДМК, являющейся одним из безопасных способов получения молекулярного водорода для водородной энергетики, топливных элементов, в процессах гидрирования и дополнительно для получения углекислого газа. Комплексы **26** и **32** среди исследованных соединений обладают наиболее эффективными **КС**, что обусловлено их структурными особенностями. Например,

сравнительные данные по TOF (час^{-1}) следующие: для **32** — $\text{TOF}_{\text{MAX}} = 3186$, $\tau^* = 20$ мин, $\text{TOF}_{\text{cp}} = 2186$. Результаты по TOF на 1-2 порядка отличаются от систем с немакроциклическими лигандами, предложенных, например в [Yurtchenko E.N., et.al. / React. Kinet. Catal. Lett. 1975. V.2. P. 65; Fellay C.N., et.al. / Chem. Eur. J. 2009. V.15. P. 3752; Morris D. J., et.al. / Organometallic. 2009. V. 28. P. 4133; Forster D., et.al. / Chem. Com., 1971, P.1072]. Процессы, происходящие в присутствии соединений **32** и **26** в реакции ГДМК, имеют близкий характер. Для **26** получено: $\text{TOF}_{\text{MAX}}=1593$, $\tau^*=20$ мин, $\text{TOF}_{\text{cp}}=1093$. Также КС соединений изучены в реакции КРП метилметакрилата (**MeMA**) и винилацетата (**BA**), важных для создания композиционных и лакокрасочных материалов.

Кроме того представлены результаты тестирования бактерицидной (антибактериальной) активности (**БА**) родиевых комплексов каликс[4]резорцинов (**14**, **15**, **26**, **32**, **34**, **37**) и краунсодержащих хлорокомплексов платины (**8**, **12**) по отношению к СББ рода *Desulfobacter* при биодegradации нефти, что важно для нефтедобывающих производств и поддержания экологического равновесия.

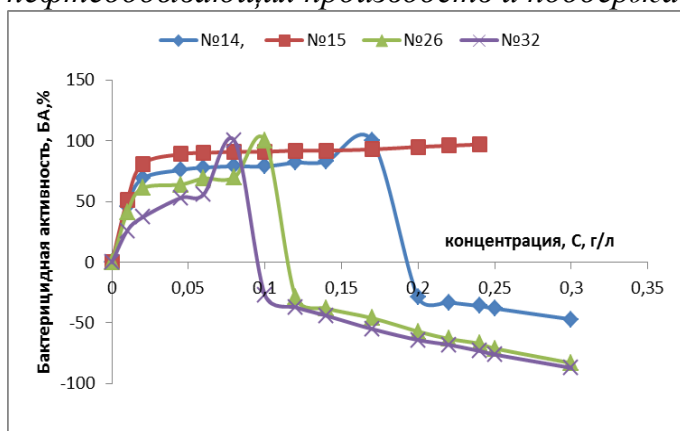


Рисунок 12 – Зависимость БА от концентрации соединений при биодegradации нефти СББ

функционализированные **K[4]P**, обладают подобной способностью, что позволяет использовать концентрационные зависимости для управления процессами ингибирования и интенсификации роста СББ в присутствии родиевых комплексов каликс[4]резорцинов (рис. 12). Так, для **14** и **26** значительная БА (до 100%) проявляются соответственно при 0.17 г/л и 0.1 г/л. При этом БА для соединений **14** и **26** проявляются в зоне низких концентраций – соответственно 0.01-0.17 г/л и 0.01-0.09 г/л. Для соединения **15** значительная БА (до 100%) проявляются в широкой области концентраций 0.02-0.24 г/л. Узкий интервал БА (0.045–0.07 г/л) характерен для соединений **32**, **34** (**37**) и наивысшая – при 0.07 г/л (до 100%).

Для соединений **8** и **12** концентрационная зависимость не проявляется. Краунсодержащие хлорокомплексы Pt^{IV} ингибируют рост СББ *Desulfobacter* при низкой (0.01 г/л) и высокой (0.3 г/л) концентрациях.

Особенности функциональных свойств синтезированных соединений рассмотрим более подробно на примере реакции КРП виниловых мономеров – **MeMA** и **BA** в присутствии комплекса **32**.

7.1. Каталитическая активность соединения **32** в КРП метилметакрилата и винилацетата.

Кинетика начального этапа в смеси формамида (**ФМ**) и диоксана (**ДО**) зафиксирована для **MeMA** при **ФМ**: **ДО** (об.%) = 10: 90, 20: 80, 30: 70. Для **BA** с

Неограниченный рост СББ при добыче нефти путем технологий заводнения пластов вызывает биодegradацию нефти, а также ведет к полной перестройке почвенного профиля из-за необратимых изменений свойств почвы. Отмечено, что важным элементом, влияющим на процессы роста культуры в присутствии родиевых комплексов каликс[4]резорцинов является способность к ассоциации исследуемых веществ. Поскольку лиганды – функ-

увеличением содержания **ФМ** до 30 об.% наблюдалось расслоение реакционной смеси. Добавление любого количества соединения **32** к перекиси бензоила (**ПБ**) увеличивает эффективную константу скорости ($k_{эфф}$) относительно холостого эксперимента уже на начальном этапе полимеризации.

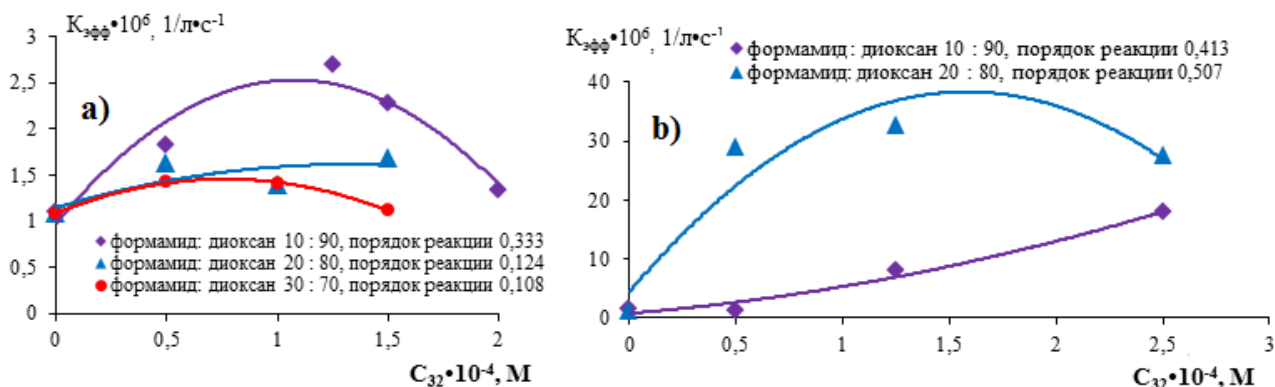


Рисунок 13 – Зависимость константы скорости реакции КРП MeMA (a) и ВА (b) от концентрации соединения **32** в иницирующей смеси при разных объемных соотношениях формамида и диоксана

Наивысшая каталитическая активность достигается при $C_{32} = 1.25 \cdot 10^{-4} M$ в КРП для MeMA, превышая значение для холостого эксперимента в 2.5 раза при соотношениях растворителей **ФМ**: **ДО** (об. %) = 10: 90. С ростом концентрации соединения **32** $K_{эфф}$ существенно снижается. Результаты по порядкам реакции (рис. 13a) указывают на зависимость реакции от содержания в смеси формамида, что связано со специфической сольватацией соединения **32** в нем и снижением стерической доступности активных радикальных центров полимеризации из-за увеличения растворимости MeMA.

При КРП винилацетата в начальном периоде с добавлением в **ПБ** соединения **32** (при **Ф**: **ДО** = 10: 90 об.%) наблюдается плавное увеличение $K_{эфф}$ с ее максимальным значением $K_{эфф} = 17.86$, т.е. почти в 20 раз выше, чем только с **ПБ**. Для этого же периода при **ФМ**: **ДО** = 20: 80 (об.%) $K_{эфф}$ сначала резко увеличивается, а затем снижается с увеличением концентрации соединения **32**. При этом $K_{эфф}$ достигает максимального значения (32.75), т.е. более чем в 30 раз выше, чем при $C_{32} = 0$. Порядок реакции увеличивается с увеличением содержания в смеси формамида вследствие разной растворимости **ВА** в смесях формамид–диоксан разного объемного состава. Исследованы молекулярно-массовые характеристики образцов полимеров (рис. 14)

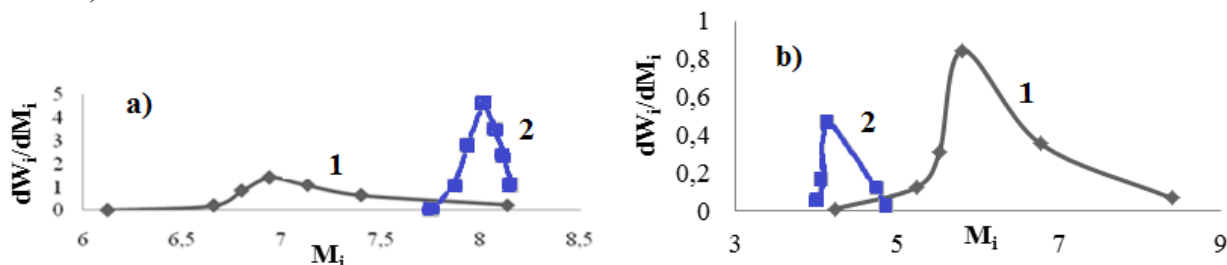


Рисунок 14 – Усредненные дифференциальные (a, b) кривые ММР при разных C_{32} в составе инициатора (**ПБ** + **соединение 32**) и при разных соотношениях растворителей в составе смеси растворителей (**ФМ**: **ДО**, об. %) для образцов: полиметилметакрилата ПММА (a) – в присутствии **ПБ** (1) и в присутствии **ПБ**+**соединение 32** (2); поливинилацетата ПВА (b) – в присутствии **ПБ** (1) и **ПБ**+**соединение 32** (2)

Отмечается узкое молекулярно-массовое распределение (ММР) в присутствии соединения **32** в инициаторе **ПБ** (рис. 14) по сравнению с использованием в качестве инициатора лишь **ПБ**, что важно для физико-механических характеристик полимера. В присутствии **32** в **ПБ** получены образцы полимеров с низкой молекулярной массой **ММ** ($MM_{ПВА}=3700$, время 0.7 часа), однако $MM_{ПММА}=36700$ (время 1.5 часа) более высокая. При этом в ИКС образцов пленок полимеров наблюдается отсутствие $\nu(C=C)$, что указывает на близкую к 100% конверсию мономеров.

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 (О, N, Р), **18CR6**, **DB18CR6** и его S_{AR} -производными с гетероатомами (N, Р), диоксидинитробензофураксан-ионом. Определены закономерности образования комплексных соединений в твердофазном состоянии в зависимости от природы исходных соединений родия(III), диородия(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 гидроксидоэтильные 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. Продemonстрировано, 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)-тетрахлородиродий(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)-тетракис-акватетрахлородий(III) за счет взаимодействий $N \rightarrow Rh$;

- координационный полиэдр в комплексе родия(III) с каликс[4]резорцином, функционализированным группами $[Ar(P)Ph_2]$ в этаноле сформирован биядерным симметричным диамагнитным шестикоординационным *цис*-комплексом родия(III), образуемым за счет связей $P \rightarrow Rh$ 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 тетраацетата 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.

6). 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 amino-, 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 ($t = 60^\circ \text{C}$; $\text{C}_{\text{kat}} = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{M}$; 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 – $C_{\text{kat}} = 1.25 \cdot 10^{-4}$ М, состав среды формамид: диоксан = 10: 90 об. % (время 1.5 часа, молекулярная масса = 36700) и винилацетата – $C_{\text{kat}} = 1.25 \cdot 10^{-4}$ 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.

9). Продemonстрирована возможность использования ряда калекс[4]резорциновых комплексов родия и краунсодержащих хлорокомплексов платины в качестве эффективных бактерицидов сульфатовосстанавливающих бактерий (СВБ) *Desulfobacter* при биодegradации нефти. Для калекс[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 калекс[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 биодegradации 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 МППГ 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 работ, опубликованных автором по теме диссертации:

1. 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 [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].
2. 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. общ. химии. – 2004. – Т.74. – № 10. – С. 1593-1599 [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. – 2004. – V. 74. – N. 10. – P. 1478-1484].

3. 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.
4. 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 Удм. ун-та. Сер. физ. и хим. – 2006. – № 8. – С. 143-156.
5. Гусева, Е.В. Изучение взаимодействия $PtCl_4$ с и 18-краун-6 в апротонных растворителях (нитрометане, ацетонитриле и 1,2-дихлорэтано) / 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 [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. Gen. Chem. – 2007. – V.77. – N.11. – P. 1864-1873].
6. 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.
7. Гусева, Е.В. Комплексы карбоксилата диродия(II) с каликс[4]резорцинами функционализированными по верхнему и нижнему ободу молекулы Р,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 [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].
8. 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 [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].
9. 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, М. А. Петрова // Журн. общ. химии. – 2009. – Т. 79. – № 8. – С. 1404-1406 [Naumova, A. A. Synthesis of 4,4'-Bis(dialkoxylphosphoryl)biphenyl-18-crown-6 / A. A. Naumova, E. L. Gavrilova, K. O. Khodalova, E. V. Guseva, E. A. Krasil'nikova, M.A. Petrova // Rus. J. Gen. Chem. – 2009. – V. 79. – N. 8. – P. 1762-1764].
10. 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. технол. ун-та. – 2009. – № 5. – С. 288-295.

11. Гусева, Е. В. Исследование взаимодействия трихлорида родия с оксиэтилированным каликс[4]резорцином. / Е. В. Гусева, Э. М. Касимова, 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 [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. Burilov // Rus. J. Gen. Chem. – 2010. – V. 80. – N. 3. – P. 478-484].
12. 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 [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].
13. 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.
14. Гусева, Е.В. Влияние супрамолекулярного комплекса родия(III) с Р-функционализированным каликс[4]резорцином на кинетические особенности комплексно-радикальной полимеризации метилметакрилата и винилацетата / Е. В. Гусева, В. К. Половняк, А. В. Потапова // Научно-технический вестник Поволжья. – 2011. – № 6. – С.60-67.
15. 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 [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].
16. Гусева, Е. В. Гомогенное дегидрирование муравьиной кислоты комплексным соединением родия(III) с Р-функционализированным каликс[4]резорцином. Часть 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.
17. Гусева, Е. В. Гомогенное дегидрирование муравьиной кислоты комплексным соединением родия(III) с Р-функционализированным каликс[4]резорцином. Часть 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.
18. Гусева, Е. В. Синтез и изучение условий образования комплексных соединений на основе тетрахлорида платины и динатриевого комплекса 4,6-динитро-1-оксобенз-[6,5-с]-2,1,3-оксадиазола-5,7 / Е. В. Гусева, Л. Р. Галимзянова, А. М. Сайфутдинов, Т. Е. Бусыгина, Л. М. Юсупова // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 27, № 15. – С. 12-20.
19. Потапова, А. В. Влияние супрамолекулярного комплекса родия(III) с Р-функционализированным каликс[4]резорцином на кинетические особенности

комплексно-радикальной полимеризации метилметакрилата / А. В. Потапова, Е. В. Гусева, А. М. Сайфутдинов // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2011. – Т. 14. – № 3. – С. 51-57.

20. 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 [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. Busygina // Rus. J. Gen. Chem. – 2012. – V.82. – N.1. – P. 1-8].

21. 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 [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]

22. 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 [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].

23. Гусева, Е. В. Взаимодействие Р-функционализированного 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.

24. Гусева, Е. В. Взаимодействие $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с различными Р-функционализированными каликс[4]резорцинами / Е. В. Гусева, А. В. Потапова // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2013. – Т. 16. – № 13. – С. 21-27.

25. Гусева, Е. В. Взаимодействие PtCl_4 с различными Р-функционализированными каликс[4]резорцинами / Е. В. Гусева, А. В. Потапова // Вестник Казан. технол. ун-та – 2013. – Т. 16. – № 11. – С. 15-21.

26. Гусева, Е.В. Взаимодействие $\text{Rh}_2(\text{OOCCH}_3)_4$ с различными Р-функционализированными каликс[4]резорцинами / Е. В. Гусева, А. В. Потапова / Вестник Казан. технол. ун-та. – 2013. – Т. 16. – № 11. – С. 7-14.

27. Галимзянова, Л.Р. Изучение структуры платинового комплекса диоксидинитробензофураксана 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.

28. Галимзянова, Л. Р. Изучение структуры родиевого комплекса диоксидинитробензофураксана по данным электронной спектроскопии и квантовохимического моделирования. Часть 1. Комплекс родия с диоксидинитробензофураксаном в водной среде. Монодентатная форма. / Л. Р. Галимзянова, Е. В. Гусева, Т. Т. Зинкичева, А. М.

- Сайфутдинов, Р. Р. Назмутдинов // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2013. – Т. 16. – № 14. – С. 11-12.
29. Галимзянова, Л. Р. Изучение структуры родиевого комплекса диоксинитро-бензофураксана по данным электронной спектроскопии и квантовохимического моделирования. Часть 2. Хелатный и биядерный комплексы родия с диоксинитробензофураксом в водной среде / Л. Р. Галимзянова, Е. В. Гусева, Т. Т. Зинкичева, А. М. Сайфутдинов, Р. Р. Назмутдинов // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2013. – Т. 16. – № 14. – С. 13-16.
30. Галимзянова, Л. Р. Комплексные соединения гидроксипроизводного динитробензофураксана. Часть 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.
31. Галимзянова, Л. Р. Комплексные соединения гидроксипроизводного динитробензофураксана. Часть 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.
31. Галимзянова, Л. Р. Комплексные соединения гидроксипроизводного динитробензофураксана. Часть 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 // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2013. – Т. 16. – № 10. – С.25-28.
33. 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 ЯМР¹³C / Л. Р. Галимзянова, Е. В. Гусева, Б. З. Идиятуллин, Р. З. Мусин, Е. Н. Васютина, Л. М. Юсупова // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2013.– Т. 16. – № 10. – С. 7-11.
34. Галимзянова, Л.Р. Комплексное соединение гидроксипроизводного динитробензофураксана с платиной(II) /Л. Р. Галимзянова, Е. В. Гусева // Вестник Казан. технолог. ун-та. – 2013. – № 10. – С. 12-15.
35. 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.
36. Гусева, Е. В. Свойства Р-функционализированных каликс[4]резорцинов. Часть 1. Агрегационные свойства / Е. В. Гусева, А. Р. Кутлахметова // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2014. – Т. 17. – № 20. – С. 7-9.
37. Гусева, Е. В. Свойства Р-функционализированных каликс[4]резорцинов. Часть 2. Исследование влияния концентраций Р-функционализированных каликс[4]резорцинов на процесс биodeградации нефти культурой *Desulfobacter* / Е. В. Гусева, А. Р. Кутлахметова, Т. В. Сахно // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2014. – Т. 17. – № 20. – С. 14-17.
38. 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.

39. Гусева, Е. В. Комплексообразование родия и платины с Р-функционализированными каликс[4]резорцинами / Е. В. Гусева, Т. М. Буслаева, В. К. Половняк // Журн. неорг. химии. – 2015. – Т. 60. – № 7. – С. 908-916 [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].
40. 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
41. Кутлахметова, А. Р. Свойства N-функционализированных каликсрезорцинов / А. Р. Кутлахметова, Е. В. Гусева // Вестник технол. ун-та. – 2015. – Т. 18. – №23. – С. 7-9.
42. Гусева, Е. В. Агрегационные свойства N-функционализированного каликс[4]резорцина в этаноле / Е. В. Гусева, Е. И. Гришин, П. В. Гришин // Вестник технол. ун-та. – 2015. – Т.18. – № 20. – С. 36-37.
43. Гусева, Е. В. Исследование самоорганизации аминоксодержащего каликс[4]резорцина методом кондуктометрии / Е. В. Гусева, Е. И. Гришин, А. В. Ситало // Вестник технол. ун-та. – 2015. – Т. 18. – № 20. – С. 45-46.
44. 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 технол. ун-та. – 2015. – Т. 18. – № 20. – С. 41-42.
45. Гусева Е. В. Прогнозирование биологической активности комплексов родия на основе диоксинитробензофураксана / Е. В. Гусева, А. В. Ситало, Л. Р. Галимзянова // Вестник технол. ун-та. – 2015. – Т. 18. – № 10. – С. 17-18.
46. Гусева, Е. В. Прогноз спектра фармакологической активности комплекса платины(II) с диоксинитробензофураксаном / Е. В. Гусева, А. В. Ситало, Л. Р. Галимзянова, Л. М. Юсупова // Вестник технол. ун-та. – 2015. – Т. 18. – № 10. – С. 29-31.
47. Гусева, Е. В. Комплексообразование диродия(II) с N-функционализированными каликс[4]резорцинами / Е. В. Гусева, Т. М. Буслаева, В. К. Половняк // Журн. неорг. химии. – 2016. – Т. 61. – № 11. – С. 1490-1499 [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].
48. Гусева, Е. В. Комплексообразование диродия(II) с N-функционализированными каликс[4]резорцинами / Е. В. Гусева, Т. М. Буслаева, Е. И. Гришин // Изв. АН. Сер. хим. – 2016. – № 10. – С. 2485-2493 [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].
49. Guseva, E. V. Complexes of Rhodium and Platinum with 4,6-dinitro-5,7-dihydroxybenzo[1,2-c][1,2,5]oxadiazole 1-oxide / E. V. Guseva, T. M. Buslaeva // Inorg. Chim. Acta. – 2017. – V.455. – P. 455-464.
50. 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. – Ч. 6. – № 48. – С.59-62.

51. Гусева, Е. В. Исследование 2-гидроксиэтоксипроизводного 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. – Ч. 6. – № 48. – С. 63-67.
52. 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 / E. V. Guseva, A. R. Kutlahmetova // Pol. J. Sci. – 2019. – V. 1. – N. 15. – P. 16-23.
53. 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 / E. V. Guseva, A. V. Potapova // Pol. J. Sci. – 2019. – V.1. – N. 14 – P. 12-19.
54. 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.
55. 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.
56. Guseva, E. V. 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. V. Guseva, M. R. Ziganshina, D. R. Isakov, V. A. Mendelson // IOP Conf. Ser.: Mat. Sci. Eng. – 2020. – V.905. – B.012033
57. Гусева, Е.В. Сравнительная оценка состава продуктов взаимодействия 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 с аквагексахлороплатинатом водорода в органических апротонных средах / Е. В. Гусева, Е. В. Фесик // Хим. безопасность. – Т. 6. – № 1. – С. 85-105 [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 / E. V. Guseva, E. V. Fesik // Chem. Saf. Sci. – 2022. – V. 6. – N. 1. – P. 85-105].
58. Гусева, Е. В. Оценка бактерицидных и антиоксидантных свойств функционализированных каликс[4]резорцинов и комплексов родия на их основе / Е. В. Гусева, Т. В. Сахно, А. Р. Кутлахметова, Е. В. Фесик // Хим. безопасность. – Т. 6. – № 1. – С. 106-131 [Guseva, E. V. Evaluation of bactericidal and antioxidant properties of functionalized calix[4] resorcinols and of rhodium complexes based on them / E. V. Guseva, T. V. Sakhno, A. R. Kutlakhmetova, E. V. Fesik // Chem. Saf. Sci. – 2022. – V. 6. – N. 1. – P. 106-131].
59. Гусева, Е. В. Каталитическая активность супрамолекулярных диметиламино- и дифенилфосфиносодержащих пероксодихлорокомплексов Rh^{III} на примере изучения кинетики гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты // Е. В. Гусева, Е. В. Фесик, А. В. Потапова // Макрогетероциклы. – 2022 – Т.15 – №. 3 – С. 195-203 [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].

60. Фесик, Е. В. Сравнительная оценка состава продуктов взаимодействия $[Rh_2(AcO)_4 \cdot 2H_2O]$ 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 // *Усп. хим. и хим. технол.* – 2023. – Т. 37. – В. 17. – С. 115-120.

61. Гусева, Е.В. Структурные особенности супрамолекулярного дифенилфосфинсодержащего пероксодихлорокомплекса Rh(III), как определяющий фактор каталитической активности / Е. В. Гусева, Е. В. Фесик // *Хим. безопасность*. – 2024. – Т. 8. – № 2. – С. 111-127 [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 // *Chem. Saf. Sci.* – 2024. – V. 8. – N. 2. – P. 111-127].

62. Гусева, Е. В. Сравнительная оценка состава и свойств соединений родия и платины с P(III)-производными каликс[4]резорцинов / Е. В. Гусева, Е. В. Фесик // *Хим. безопасность*. – 2024. – Т. 8. – № 2. – С. 78-110 [Guseva, E. V. Comparative assessment of the composition and properties of rhodium and platinum compounds with P(III)-derivatives of calix[4]resorcins / E. V. Guseva, E. V. Fesik // *Chem. Saf. Sci.* – 2024. – V. 8. – N. 2. – P. 78-110].

63. Гусева, Е. В. Сравнительная оценка состава и свойств соединений родия с супрамолекулами / Е. В. Гусева, Е. В. Фесик // *Хим. безопасность*. – 2024. – Т. 8. – № 1. – С. 52-91 [Guseva, E. V. Comparative assessment of the composition and properties of rhodium compounds with supramolecules / E. V. Guseva, E. V. Fesik // *Chem. Saf. Sci.* – 2024. – V. 8. – N 1. – P. 52-91].

64. Гусева, Е. В. 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6: сравнительная характеристика бактерицидных и антиоксидантных свойств / Е. В. Гусева, Е.В. Фесик // *Усп. хим. и хим. технол.* – 2025. – Т. 39. – В. 1. – С. 54-57.

65. Гусева, Е. В. Краунсодержащий хлороплатиновый комплекс и бактерицидная активность / Е. В. Гусева, Е. В. Фесик // *Усп. хим. и хим. технол.* – 2025. – Т. 39. – В. 1. – С. 51-53.