



005535990

На правах рукописи

Потапова Альбина Валерьевна

**Синтез и свойства комплексов Rh(II, III) с фосфорсодержащими
каликс[4]резорцинами**

02.00.01 - Неорганическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

31 ОКТ 2013

Казань – 2013

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

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Гусева Елена Викторовна

Официальные оппоненты: **Улахович Николай Алексеевич**
доктор химических наук, профессор
ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский)
федеральный университет», кафедра
неорганической химии, профессор

Морозов Владимир Иванович,
кандидат химических наук, ФГБУН
Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН,
лаборатория электрохимического синтеза,
научный сотрудник

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Удмуртский
государственный университет», г. Ижевск

Защита состоится «26» ноября 2013 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.03 на базе Казанского национального исследовательского технологического университета (420015, Казань, ул. К. Маркса, 68, КНИТУ, зал заседаний Ученого совета)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского национального исследовательского технологического университета

Автореферат разослан

«24» октября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



А.Я. Третьякова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность диссертационной работы. На сегодняшний день синтезировано и охарактеризовано большое количество комплексов родия (II, III) с фосфорсодержащими лигандами. Основные направления их применения – использование в качестве катализаторов в различных процессах межфазного и гомогенного катализа, в процессах органического синтеза. Возможность использования комплексов Rh(II, III) с фосфорсодержащими лигандами в практических целях вытекает из уникальной способности 4d-металлов катализировать различного рода химические процессы.

Наиболее актуальным направлением применения комплексов родия является развитие «зеленых» технологий, а именно создание двигателей, работающих на водородном топливе. В качестве источника водородного топлива многие зарубежные авторы предлагают использовать муравьиную кислоту. С этой точки зрения катализ разложения муравьиной кислоты представляется актуальным для использования в качестве модельной реакции изучения каталитических свойств комплексов Rh(II, III) с фосфорфункционализированными лигандами. Применение в катализе принципов супрамолекулярной химии позволяет в разы увеличить активность катализатора, поэтому выбор вида фосфорсодержащего лиганда имеет не меньшее значение, чем выбор центрального атома комплексообразователя. Одним из интенсивно развивающихся и наиболее перспективных направлений создания новых катализаторов является выбор в качестве лигандов супрамолекул, таких как каликс[4]резорцины. Фосфорсодержащие каликс[4]резорцины обладают уникальной возможностью стабилизировать степень окисления центрального атома за счет необычных конформационных состояний макромолекул и могут использоваться для моделирования химии ферментов и биохимии живых систем. Однако подобие строения каликс[4]резорцинов биополимерам приводит к тому, что они подвержены разрушению в большей степени, чем простые молекулярные системы. Нельзя забывать о том, что под влиянием иона металла также может происходить разрушение лигандов в процессе комплексообразования, параллельно с этим

могут протекать редокс-процессы, приводящие к изменению степени окисления металла. В особенности это влияние характерно для сильных кислот Льюиса, поскольку ионы металлов в них присутствуют в высоких степенях окисления.

На сегодняшний день среди множества исследований комплексов родия с макроциклическими лигандами число работ, посвященных изучению реакционной способности и особенностям комплексообразования солей Rh(II, III) с фосфорфункционализированными каликс[4]резорцинами в неводных растворителях, а также влиянию солей Rh(II, III) на ход реакции и состав выделяемых продуктов, ограничено. Отсутствуют и работы, посвященные исследованию возможности комплексообразования квазифосфониевых соединений на каликсрезорциновой матрице с солями Rh(II, III). Поэтому систематическое изучение комплексов Rh(II,III) с фосфорсодержащими каликс[4]резорцинами имеет большое теоретическое и практическое значение.

Цель диссертационной работы. Синтез и изучение свойств выделенных в твердом виде комплексов на основе $Rh_2(CH_3COO)_4 \cdot 2H_2O$, $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ и каликс[4]резорцинов, несущих по нижнему ободу молекулы дифенилфосфиновые, трифенилфосфинобромидные и диэтиламинодифенилфосфинобромидные фрагменты (последние два лиганда - квазифосфониевые соли).

Задачи исследования в соответствии с целью работы:

- синтез комплексов Rh(II, III) с фосфорсодержащими каликс[4]резорцинами;
- изучение влияния различных факторов на ход процесса комплексообразования;
- изучение свойств полученных комплексов;
- обоснование структур полученных комплексов с помощью набора физико-химических методов.

Научная новизна работы. Предложен метод синтеза и выделения в твердом виде комплексов родия(II, III) с фосфорсодержащими каликс[4]резорцинами, в том числе и с квазифосфониевыми солями, позволяющий сохранять в неизменном виде конформацию и конфигурацию каликсрезорциновой матрицы. Показано, что изучаемые каликс[4]резорцины

реагируют с металлами как тетрадентатные лиганды посредством фосфорсодержащих групп.

Взаимодействие каликс[4]резорцина, модифицированного дифенилфосфиновыми фрагментами, с $\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ протекает по механизму нуклеофильного замещения. При взаимодействии $\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с квазифосфониевыми солями на основе каликс[4]резорциновой матрицы активным рычагом в управлении ходом реакции является растворитель (ацетон). Квазифосфониевые соли в ходе реакции подвергаются элиминированию с отщеплением фенолброма и образованием стабильных супрамолекул, модифицированных фосфиновыми или аминфосфиновыми группами, которые в дальнейшем координируются к $\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ аналогично каликс[4]резорцину, модифицированному дифенилфосфиновыми фрагментами.

Установлено, что комплекс, содержащий в своем составе дикислород, и полученный на основе трихлорида родия и каликс[4]резорцина, функционализированного дифенилфосфиновыми фрагментами, обладает каталитической активностью в модельной реакции гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты. С помощью экспериментальных методов и методов квантово-химического моделирования установлена постадийная схема механизма модельной реакции в присутствии полученного соединения. Высокая каталитическая активность данного соединения связана с наличием каликсрезорциновой матрицы и возможностью быстрого замещения молекулы дикислорода в координационной сфере родия на формиат-ион.

Практическая значимость работы состоит в том, что предложены и разработаны методы синтеза, позволяющие получать комплексы $\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с фосфорфункционализированными каликс[4]резорцинами, в том числе и с квазифосфониевыми солями. Эти результаты полезны для развития общих представлений о взаимодействии компонентов сложных систем. Изучена каталитическая активность комплекса на основе родия(III) и дифенилфосфинсодержащего каликс[4]резорцина в

реакции гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты. Данные исследования интересны с точки зрения применения в катализе принципов супрамолекулярной химии, а также с точки зрения решения экологических проблем, связанных с ресурсосбережением ископаемого углеводородного сырья и с загрязнением окружающей среды выхлопными газами.

На защиту выносятся:

- данные о составе и свойствах комплексов, полученных в ацетоне на основе $Rh_2(CH_3COO)_4 \cdot 2H_2O$, $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ и каликс[4]резорцинов, функционализированных фосфорсодержащими фрагментами по нижнему ободу молекулы, часть из которых является квазифосфониевыми солями;
- результаты исследования влияния различных факторов (природа растворителя и исходных соединений, соотношение реагентов) на состав, строение и свойства выделенных продуктов;
- результаты исследования изменений в макроциклических лигандах, представляющих собой супрамолекулярные квазифосфониевые соли, при комплексообразовании;
- результаты исследования каталитической активности комплекса на основе акватрихлорида родия и дифенилфосфинсодержащего каликс[4]резорцина в модельной реакции гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты;
- результаты моделирования механизма реакции гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты в присутствии комплекса трихлорида родия с дифенилфосфинсодержащим каликс[4]резорцином на основе экспериментальных методов и квантово-химического моделирования.

Достоверность и обоснованность результатов диссертации базируются на применении современных методов исследования (ИК, КР, электронной и ЯМР спектроскопии, ЭПР, рентгенофазового, рентгенофлуоресцентного, элементного и термогравиметрического анализов), взаимно подтверждающих полученные данные, и использовании приборов, прошедших государственную поверку.

Апробация диссертационной работы и публикации. Основные результаты работы докладывались на Всероссийской конференции «Идеи и наследие А. Е. Фаворского в органической и металлорганической химии» (г. Санкт-Петербург, 2010), на Всероссийской конференции «Фагран-2010» Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (г. Воронеж, 2010), на Всероссийской конференции «Неорганические соединения и функциональные материалы» (г. Казань, 2010), на Всероссийской конференции «Международный год химии» в рамках Всероссийского фестиваля науки (г. Казань, 2011), на Всероссийской конференции по тематическому направлению деятельности национальной нанотехнологической сети «Наноинженерия» (г. Казань, 2011), на X Республиканской конференция-школе студентов и аспирантов «Жить в XXI веке» (г. Казань, 2010), на научно-практической конференции студентов и аспирантов «Наука и инновации в решении актуальных проблем города» на присуждение стипендии мэра (г. Казань, 2010), на ежегодной отчетной научной сессии КГТУ (г. Казань, 2010, 2011, 2013).

По материалам диссертационной работы опубликовано 5 статей в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных для размещения материалов диссертаций ВАК, и 11 тезисов докладов на конференциях различного уровня.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 149 страницах и содержит 35 рисунков и 13 таблиц. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 187 наименований и приложения.

Личное участие автора. Автор проанализировал состояние проблемы к моменту начала исследования, осуществил выполнение экспериментальной части работы, обработал и интерпретировал полученные результаты, сформулировал выводы и участвовал в представлении их к публикации в научных изданиях.

Автор выражает глубокую признательность руководителю доценту Гусевой Е. В. и научному консультанту профессору Половняку В. К. за неоценимую помощь на всех этапах выполнения диссертационной работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении говорится о возрастающем интересе к использованию катализаторов на основе металлов платиновой группы в различных областях науки и техники, что обусловлено их уникальными физическими и химическими свойствами. Наиболее выраженными данные свойства становятся в комплексах с супрамолекулярными лигандами. Поскольку подобные лиганды представляют интерес с точки зрения моделирования процессов, происходящих в биохимических системах, и вносят коррективы в течение химических реакций благодаря возможности удержания степени окисления центрального атома в шатком неравновесном состоянии. Первая глава посвящена обзору имеющихся в научной литературе данных, близких к тематике диссертационной работы и проведен их анализ. Во второй главе описаны свойства используемых в работе реагентов, методы проведения экспериментов и методики исследования свойств полученных продуктов.

Третья глава посвящена изучению влияния различных факторов (природы солей-комплексобразователей и лигандов, выбор среды) на взаимодействие диакватетраацетата родия(II), акватрихлорида родия с фосфорсодержащими каликс[4]резорцинами: L1, L2, L3.

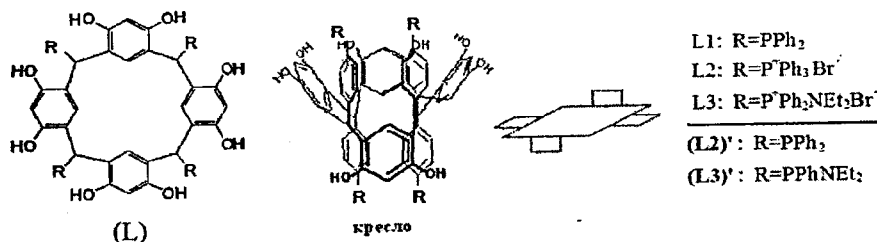


Рис. 1. Схема строения лигандов

На основании литературных данных установлено, что наиболее оптимальным с точки зрения применения в качестве среды при комплексообразовании L1, L2, L3 с Rh₂(CH₃COO)₄·2H₂O или RhCl₃·3H₂O является полярный апротонный растворитель. К таким принадлежит ацетон ($\epsilon = 20,70$; $\mu = 2,70$).

Поскольку, каликс[4]резорцины могут проявлять свойства ПАВ, ход реакции комплексообразования и конечные продукты реакции во многом будут зависеть от типа и свойств образующихся агрегатов. Для проверки возможности агрегации и самоассоциации соединений L1, L2, L3 в присутствии и отсутствии $Rh_2(CH_3COO)_4 \cdot 2H_2O$ и $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ были изучены концентрационные зависимости показателя преломления, поверхностного натяжения и электропроводности растворов в ацетоне. Из полученных данных однозначно следует, что соединения L1, L2, L3 в изучаемых условиях не агрегируются. Поэтому подход к рассмотрению, а также к изучению свойств полученных супрамолекулярных соединений остается традиционным.

Отдельно необходимо отметить, что L2 или L3 являются квазифосфониевыми солями. Из литературных данных известно, что для них характерно разложение с образованием простых фосфинов или фосфитов при сольватации в полярных растворителях или при взаимодействии с сильными кислотами. При растворении L2 или L3 в ацетоне образуются сольватированные пары $(L)-P^+ \cdots Br^-$, что подтверждается исследованиями по агрегации; также за счет воздействия наведенных диполей молекул ацетона изменяются длины связей P-Ph и их мгновенные диполи.

При введении $Rh_2(CH_3COO)_4 \cdot 2H_2O$ или $RhCl_3 \cdot 3H_2O$, достаточно сильных кислот Льюиса, в ацетоновый раствор L2 или L3 происходит элиминирование квазифосфониевых солей с выделением PhBr (RHal - в виде R отщепляется группа, наиболее устойчивая в качестве катиона). Комплексы на основе L2, L3 содержат лиганды с измененным составом функциональных групп: дифенилфосфиновые и диэтиламинофенилфосфиновые для $(L2)'$ и $(L3)'$ соответственно.

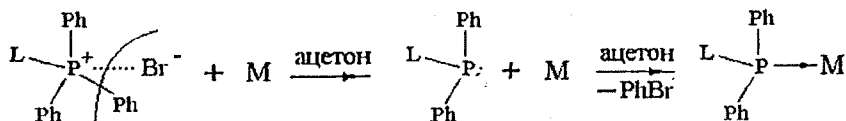


Рис. 2. Схема превращения лиганда L2 в $(L2)'$ в ходе комплексообразования с M $\{Rh_2(CH_3COO)_4 \cdot 2H_2O$ или $RhCl_3 \cdot 3H_2O\}$

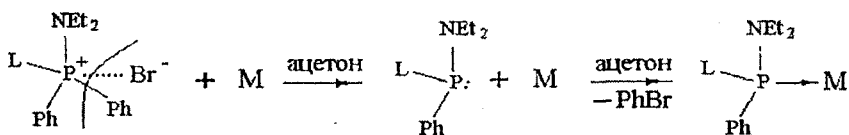


Рис. 3. Схема превращения лиганда L3 в (L3)' в ходе комплексообразования с M {Rh₂(CH₃COO)₄·2H₂O или RhCl₃·3H₂O}

В случае L1 образующиеся комплексы содержат лиганды с неизменным составом функциональных групп. Во всех случаях конформация и конфигурация каликсрезорциновой матрицы не изменяется.

В четвертой и пятой главах обсуждаются результаты взаимодействия Rh₂(CH₃COO)₄·2H₂O или RhCl₃·3H₂O и L1, L2, L3, которое проходит по механизму нуклеофильного замещения с образованием внешнесферных комплексов по отношению к каликсрезорциновой матрице. Образование связи M-L во всех комплексах идет по донорно-акцепторному механизму посредством атома фосфора. Выделено пять комплексов, их состав и свойства охарактеризованы с помощью набора физико-химических методов. Комплексы имеют отличное друг от друга строение. Структурная единица комплекса 1 состоит из двух молекул Rh₂(CH₃COO)₄ и одной молекулы L1, где два фосфиновых центра в верхней или нижней части молекулы L1 координируются в аксиальном положении к связи Rh-Rh бинарного комплекса. Для комплексов 2 и 5 характерна супрамолекулярная разветвленная структура, связанная межмолекулярно комплексами Rh₂(CH₃COO)₄ для соединения 2 или Rh_nCl_{3n} для комплекса 5. Соединения 3 и 6 подобны по своему строению комплексам 2 и 5 соответственно. Два фосфиновых центра двух молекул (L3)' координируются в аксиальном положении к связи Rh-Rh в соединении 5 или к связи Rh-μ-Cl в соединении 6, образуя супрамолекулярную разветвленную структуру. При комплексообразовании L3 с Rh₂(CH₃COO)₄·2H₂O или RhCl₃·3H₂O взаимодействие проходит по фосфорному центру - более конкурентоспособному по сравнению с N(III)-центром.

Для комплекса 4 в ходе работы были улучшены условия получения и выделения, а также увеличен выход продукта.

Таблица 1. Физико-химические характеристики полученных комплексов

Соединение	Цвет		Элемент. анализ %	ЯМР ³¹ Р, м.д. КССВ, Гц	ИК спектр, см ⁻¹	Спектр КРэм 1
	Т _{пл} , °С					
1 L1·2[Rh2(Ac)4] C ₁₀₈ H ₁₂₄ O ₂₄ P ₄ Rh ₄	желто-корич.	С 55,90; Н 4,50 Р 5,30; Rh 17,50	25,00 (L1 = -7)	ν(OH)~3357; ν _{as} (COO)~1575; ν _s (COO) ~1401; ν _{as} (Rh-O) ~336, ν _s (Rh-O)~378; ν(Rh-P)~230,217; {конформация «кресло»} ~1160, 1154, 846, 837;	ν(Rh-Rh)~316, 349	
	245	213				
2 (L2)·2[Rh2(Ac)4] C ₁₀₈ H ₁₂₄ O ₂₄ P ₄ Rh ₄	красно-малин.	С 55,86; Н 4,48 Р 5,34; Rh 17,76	24 (L2 = 22)	{конформация «кресло»}~1160,1154,847,830; ν(OH) ~3400,3175; ν _{as} (COO)~1550; ν _s (COO)~1400; ν _{as} (Rh-O)~352,342,329; ν _s (Rh-O)~387,379; ν(Rh-P)~228,216	ν(Rh-Rh)~318, 349	
	189	235				
3 (L3)·2[Rh2(Ac)4] C ₉₃ H ₁₂₄ N ₄ O ₂₄ P ₄ Rh ₄	темно-крас.	С 50,10; Н 5,63 N 2,54; P 5,63	29,76 (L3=45,37)	ν(OH)~3300; ν _{as} (COO)~1502; ν(COO)~ 1400; ν _{as} (Rh-O)~342; ν _s (Rh-O)~383; ν(Rh-P) ~228; {конформация «кресло»} ~ 1158, 1130, 846, 827; ν(CNC) ~ 945; ν(P-N-C) ~ 1206,1011	ν(Rh-Rh)~308, 340	
	225	488				
4 L1·4[Rh(O2)2(Cl)] C ₁₀₈ H ₇₆ Cl ₈ O ₁₆ P ₄ Rh ₄	беже-вый	С 51,00; Н 3,20 Cl 12,07; P 5,20	26,12 (L1 = -7)	ν(OH) ~ 3180; ν(O-O) ~ 1027; ν(Rh-P) ~ 225,210; ν(Rh-Cl _{term})~335; {конформация «кресло»}~ 1160,1155,845,834.	ν(Rh-Cl)~ 317; ν(O-O) ~ 1001	
	245	208				
5 (L2)·2[RhCl3] C ₁₀₈ H ₈₀ Cl ₈ O ₈ P ₄ Rh ₂	корич	С 61,50; Н 4,10 Cl 10,92; P 6,56	25,78 (L2 = 22)	ν(OH) ~ 3400, 3171; {конформация «кресло»} ~ 1163, 1157, 846, 837; ν(Rh-P) ~ 204, 191; ν(Rh-Cl) ~340,320; ν(RhCl)~274		
	260	163				
6 (L3)·2[RhCl3] C ₈₄ H ₁₀₀ Cl ₄ N ₄ O ₈ P ₄ Rh ₂	темно-розов	С 52,55; Н 5,97; Cl 11,06; N 3,61;	71,00 (L3=45,37)	ν(OH) ~ 3200; {конформация «кресло»} ~ 1162, 1155, 855, 830; ν(P-N-C) ~ 1025; ν(CNC) ~ 958; ν(Rh-Cl _{term}) ~ 350, 335; ν(Rh-μ-Cl) ~ 270; ν(Rh-P) ~ 212, 200		
	235	140				

Необходимо отметить, что комплекс 4 на основе акватрихлорида родия и L1 имеет состав и структуру отличную от всех полученных комплексов. В пользу этого свидетельствуют данные физико-химических методов анализов. Соединение 4 имеет в своем составе пятикоординированный ион Rh(III), хлорид-ионы, две молекулы лиганда и молекулу дикислорода. Соединение 4 ЭПР активно, неспаренный электрон локализован на дикислороде, по этой причине комплекс 4 может быть катализатором процессов внутри- и межмолекулярного переноса электронов или процессов переноса кислорода.

В шестой главе представлены результаты исследования каталитической активности 4 в модельной реакции гомогенного дегидрирования HCOOH.

Таблица 2. Каталитическая активность комплексов родия различного уровня организации

Соединение/ растворитель	c, моль/л	t, °C	$k_{набл} \cdot 10^3$, сек ⁻¹	E_a , ккал/моль	TOF, час ⁻¹ / (τ*,мин)
RhClCO[P(OPr-изо) ₃] ₂ Формаимид-диоксан 10:90 об. %	1,0÷ 2,5·10 ⁻³	50	0,26	14,0±0,3	148,5; (65)
Rh ₂ Cl ₂ [P(OPr-изо) ₃] ₄ Формаимид-диоксан 10:90 об. %	1,0÷ 2,5·10 ⁻³	50	4,30	24,8±0,7	412,6; (20)
Rh ₂ Cl ₂ [P(OR) ₂ OH] ₄ Формаимид-диоксан 10:90 об. %	1,0÷ 2,5·10 ⁻³	50	5,10÷5,30	23,8÷24,2	-
RhClCO(PPh ₃) ₂ Формаимид-диоксан 10:90 об. %	4,0÷ 6,0·10 ⁻¹	50	0,05	19,4±0,4	-
Rh ₂ Cl ₆ [P(OEt) ₃] ₄ Формаимид-диоксан 10:90 об. %	1,0 ² ÷ 2,5·10 ⁻³	40	3,84	-	302,2; (15)
RhCl ₃ ·xH ₂ O HCOOH/NEt ₃	-	40	-	-	~3; (360)
[Rh(C ₆ H ₄ PPh ₂)(PPh ₃) ₂] толуол	-	20	0,06*10 ⁻²	-	-
Соединение 4 Формаимид-диоксан 20:80 об. %	2,5·10 ⁻⁴	60	14,70	5,5	3185,2; (20)

τ*, мин — время достижения наибольшей TOF

Более высокая каталитическая активность 4 по сравнению с ранее изученными системами связана, во-первых, с наличием каликсрезорциновой матрицы в составе комплекса 4, которая создает условия, сходные с гетерогенным катализом, за счет удаления на оптимальное расстояние друг от друга активных центров соединения. Во-вторых, с наличием молекулы дикислорода, которая при растворении 4 способна к быстрому замещению на молекулу растворителя.

Для соединения 4 с помощью дополнительных экспериментов, методов квантово-химического моделирования и литературных данных на качественном уровне были установлены отдельные стадии механизма протекания модельной реакции гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты. На первой стадии при растворении 4 происходит замещение молекулы дикислорода на молекулу растворителя. На второй стадии энергетически более выгодным является замещение молекулы растворителя на формиат-ион по сравнению с замещением хлорид-иона в координационной сфере родия. На третьей стадии происходит замещение хлорид-иона формиат-ионом, который становится бидентатно координирован к иону родия. Четвертая стадия является лимитирующей, происходит гетеролитический разрыв C-H связи в бидентатно координированном формиат-ионе, и образуются два лиганда: гидрид-ион и молекула углекислого газа. На пятой стадии гидрид-ион и молекула углекислого газа отщепляются, их места занимают хлорид-ион и молекула растворителя. Далее в объеме раствора происходит рекомбинация гидрид-иона и протона муравьиной кислоты с образованием молекулы водорода.

В качестве продуктов реакции выделяются водород и углекислый газ. Соединение, выделенное после реакции, имеет физико-химические и спектральные характеристики, идентичные комплексу 4.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Предложен и опробован метод синтеза и выделения в твердом виде комплексов родия(II, III) с фосфорсодержащими каликс[4]резорцинами,

позволяющий сохранить конформацию и конфигурацию каликсрезорциновой матрицы.

2. Впервые синтезированы и охарактеризованы 5 координационных соединений Rh(II, III) с фосфорсодержащими каликс[4]резорцинами, часть из которых является квазифосфониевыми солями. Для соединения на основе трихлорида родия и дифенилфосфинсодержащего каликс[4]резорцина были улучшены условия выделения и увеличен выход продукта.

3. Показано, что взаимодействие диакватетраацетата диродия(II) и акватрихлорида родия с каликс[4]резорцином, модифицированным дифенилфосфиновыми фрагментами, приводит к образованию комплексов, содержащих в своем составе лиганды с неизменным составом функциональных групп. Конформации и конфигурации каликсрезорциновой матрицы, а также степень окисления иона металла в комплексах сохраняются неизменными. Образование комплексов проходит по механизму нуклеофильного замещения, образование связи P-Rh проходит по донорно-акцепторному механизму.

4. Установлено влияние диакватетраацетата диродия(II) и акватрихлорида родия на комплексообразование с квазифосфониевыми солями на основе каликс[4]резорциновой матрицы, которое заключается в расщеплении функциональных группировок макроцикла с выделением фенилбромидов с образованием стабильных супрамолекул, модифицированных фосфиновыми или аминифосфиновыми группами с сохранением конформации и конфигурации каликс[4]резорциновой матрицы. Образующиеся комплексы содержат лиганды с измененным составом функциональных групп и ионы родия с неизменными степенями окисления. Комплексообразование проходит по механизму нуклеофильного замещения, образование связи P-Rh проходит по донорно-акцепторному механизму.

5. Доказано, что лиганд, содержащий в своем составе аминодифенилфосфониобромидные группы, взаимодействует с солями-комплексообразователями посредством фосфорного центра. В конкурентной борьбе фосфорного и азотного центров первый обладает значительными преимуществами в комплексообразовании за счет большей поляризуемости

атома фосфора по сравнению с атомом азота, а также участию d-орбиталей в дополнительном π-связывании.

6. Обнаружено активное влияние растворителя на образование комплексов Rh(II, III) с квазифосфониевыми солями на основе каликс[4]резорциновой матрицы, заключающееся в первоначальной ионизации лигандов молекулами растворителя. Происходит образование сольватированных ионных пар с дальнейшим разложением фосфорного полиэдра под действием диакватетраацетатадирода(II) или акватрихлорида родия.

7. Установлено, что в модельной реакции гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты комплекс на основе акватрихлорида родия и дифенилфосфинфункционализированного каликс[4]резорцина, содержащий в своем составе диоксигород, обладает значительной каталитической активностью. На качественном уровне с помощью экспериментальных методов и методов квантово-химического моделирования установлены отдельные стадии механизма модельной реакции в присутствии полученного соединения. Более высокая каталитическая активность полученного соединения связана с наличием каликсрезорциновой матрицы и возможностью быстрого замещения молекулы диоксигорода в координационной сфере Rh(III) на молекулу растворителя и далее на формиат-ион в реакционной смеси.

Публикации в ведущих научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК, для размещения материалов диссертации:

1. Гусева Е. В. Гомогенное дегидрирование муравьиной кислоты комплексным соединением родия (III) с Р-функционализированным каликс[4]резорцином. Ч.1. Агрегационные и каталитические свойства / Е. В. Гусева, А. В. Потапова [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. - 2011. - № 6. - С. 16-23.

2. Гусева Е. В. Гомогенное дегидрирование муравьиной кислоты комплексным соединением родия (III) с Р-функционализированным каликс[4]резорцином. Ч.2. Квантово-химическое моделирование механизма

реакции / Е. В. Гусева, А. В. Потапова [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. - 2011. - № 6. - С. 290-296.

3. 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. Potapova (Sokolova) [et al.] // Rus. Jour. of Gen. Chem. - 2012. - V. 82. - N. 5. - P. 827–834.

4. Гусева Е. В. Взаимодействие $Rh_2(OOCCH_3)_4$ с различными Р-функционализированными каликс[4]резорцинами / Е. В. Гусева, А. В. Потапова // Вестник Казанского технологического университета. - 2013. - № 11. - С. 7-14.

5. Гусева Е. В. Взаимодействие $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ с различными Р-функционализированными каликс[4]резорцинами // Е. В. Гусева, А. В. Потапова // Вестник Казанского технологического университета. - 2013. - № 13. - С. 7-13.

Материалы конференций

1. Потапова (Соколова) А. В. Изучение каталитической активности новой системы на основе трихлорида родия и Р(III)-функционализированного каликс[4]резорцина в модельной реакции гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты / А. В. Потапова (Соколова) [и др.] // Тезисы докладов Научной сессии КГТУ. - Казань. - 2010. - С. 9.

2. Потапова (Соколова) А.В. Изучение каталитической активности новой системы на основе трихлорида родия и Р(III)-функционализированного каликс[4]резорцина в модельной реакции гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты / А. В. Потапова (Соколова) [и др.] // Материалы Всероссийской конференции «Идеи и наследие А.Е. Фаворского в органической и металлоорганической химии». - С.-Петербург. - 2010. - С. 214.

3. Потапова (Соколова) А.В. Исследование катализа модельной реакции разложения муравьиной кислоты новым супрамолекулярным комплексом родия(III) / А. В. Потапова (Соколова) [и др.] // Тезисы докладов IX Республиканской школы студентов и аспирантов «Жить в XXI веке». Казань. - 2010. - С. 56-57.

4. Потапова А. В. Кинетика гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты в присутствии супрамолекулярного комплекса родия(III) с Р-функционализированным каликс[4]резорцином / А. В. Потапова, Е. В. Гусева, А. М. Сайфутдинов // Тезисы докладов Всероссийской конференции «Неорганические соединения и материалы». Казань. - 2010. - С. 108.

5. Потапова А. В. Взаимодействие $Rh_2(CH_3COO)_4 \cdot 2H_2O$, $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ с Р-функционализированными каликс[4]резорцинами / А. В. Потапова [и др.] // Тезисы докладов Всероссийской конференции «Неорганические соединения и материалы». - Казань. - 2010. - С. 110.

6. Потапова А. В. Исследование каталитических свойств супрамолекулярного комплекса Rh(III) в модельных реакциях полимеризации и гомогенного дегидрирования / А. В. Потапова [и др.] // Тезисы докладов Всероссийской конференции «Фагран-2010 «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах». - Воронеж. - С. 818-820.

7. Потапова А. В. Кинетика гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты в присутствии супрамолекулярного комплекса родия(III) с Р-функционализированным каликс[4]резорцином / А. В. Потапова [и др.] // Тезисы докладов Научно-практической конференции студентов и аспирантов «Наука и инновации в решении актуальных проблем города». - Казань. - 2010. С. 86

8. Потапова А. В. Комплексы Rh(III), родия(II) и Pt(IV) с фосфорсодержащими каликс[4]резорцинами в ацетоне // А. В. Потапова, Е. В. Гусева // Материалы Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых «Наноинженерия». Казань. - 2011. С. 24-25.

9. Потапова А. В. Взаимодействие триаквахлорида родия и тетрахлорида платины с фосфорсодержащими каликс[4]резорцинами в ацетоне / А. В. Потапова [и др.] // Тезисы докладов Молодежной Всероссийской конференции «Международный год химии». Казань. - 2011. - С. 158-159.

10. Потапова А. В. Синтез и некоторые свойства нового комплексного соединения Rh(III) с Р-функционализированным каликс[4]резорцином / А. В.

Потапова, Е. В. Гусева // Материалы финалистов Всероссийского конкурса научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области химических наук о материалах в рамках Всероссийского фестиваля науки. - Казань. - 2011. - С. 6-7.

11. Потапова А. В. Взаимодействие триаквахлорида родия и тетрахлорида платины с фосфорсодержащими калекс[4]резорцинами в ацетоне / А. В. Потапова, Е. В. Гусева // Тезисы докладов Научной сессии КНИГУ. - Казань. - 2013. - С. 11.

Формат 60x84/16 Тираж 100. Подписано к печати 23.10.2013г.

Печать офсетная. Усл.п.л. 1,00. Заказ 223.

Издательство КГАУ/420015 г.Казань, ул.К.Маркса, д.65

Лицензия на издательскую деятельность код 221 ИД №06342 от 28.11.2001 г.

Отпечатано в типографии КГАУ

420015 г.Казань, ул.К.Маркса, д.65.

Казанский государственный аграрный университет