



Материалы с новыми функциональными свойствами

УДК 546.9+541.49+547.565'89: 57.036: 544.47'43+579.6+661.892+622+620.193.81+ 502.3

DOI: 10.25514/CHS.2024.1.26004

Сравнительная оценка состава и свойств соединений родия с супрамолекулами

Е. В. Гусева¹✉, Е. В. Фесик²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия, e-mail: leylaha@mail.ru

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования МИРЭА - Российский технологический университет, Москва, Россия

Поступила в редакцию: 27.03.2024 г.; после доработки: 09.04.2024 г.; принята в печать: 24.05.2024 г.

Аннотация – Представлены результаты исследований по сравнительной оценке влияния супрамолекул – каликс[4]резорцинов и дибензо-18-краун-6, функционализированных различными фрагментами (гидроксиэтокси-, фосфорил-, amino-, нитрогруппами) на состав продуктов, которые образуются при их взаимодействии с акватрихлоридом родия (III) и диакватетраацетатом диродия (II) в органических средах. Установлено, что выделение и состав продуктов определяется свойствами органической среды. Показана взаимосвязь между исследованными функциональными свойствами комплексных соединений, такими как каталитическая, бактерицидная и антиоксидантная активность, и их составом и строением. Исследованные закономерности влияния растворителей на выделение термодинамически стабильных продуктов в твердую фазу в виде супрамолекулярных комплексов родия разнообразного состава и строения открывает широкие перспективы для управления процессами минимизации потерь родия в отходах химической промышленности, связанной с соединениями, участвующими в катализе и проводимых в неводных органических средах.

Ключевые слова: родий, супрамолекулы, функционализированные каликс[4]резорцины, функционализированные дибензо-18-краун-6 эфиры, влияние растворителей, состав продуктов, взаимосвязь функциональных свойств и состава.

Materials with new functional properties

UDC 546.9+541.49+547.565'89: 57.036: 544.47'43+579.6+661.892+622+620.193.81+ 502.3

DOI: 10.25514/CHS.2024.1.26004

Comparative assessment of the composition and properties of rhodium compounds with supramolecules

Elena V. Guseva¹✉, and Elena V. Fesik²

¹Kazan National Research Technological University, Federal State Budget Educational Institution of Higher Education, Kazan, Russia, e-mail: leylaha@mail.ru

²«MIREA - Russian Technological University», Federal State Budget Educational Institution of Higher Education, Moscow, Russia

Received: March 27, 2024; Revised: April 9, 2024; Accepted: May 24, 2024

Abstract – The results of studies on the comparative assessment of the effect of supramolecules – calix[4]resorcins and dibenzo-18-crown-6 functionalized by various fragments (hydroxyethoxy-, phosphoryl-, amino-, and nitro groups) on the composition of products formed by their interaction with rhodium (III) aquatrichloride and diaquatetraacetate of dirodium (II) in organic environments. It has been established that the isolation and composition of products is determined by the properties of the organic medium. The relationship between the studied functional properties of complex compounds, such as catalytic, bactericidal and antioxidant activity, and their composition and structure is shown. The studied patterns of the influence of solvents on the release of thermodynamically stable products into the solid phase in the form of supramolecular rhodium complexes of various compositions and structures opens up broad prospects for controlling the processes of minimizing losses of rhodium in chemical industry waste associated with compounds involved in catalysis and carried out in non-aqueous organic media.

Keywords: rhodium, supramolecules, functionalized calix[4]resorcins, functionalized dibenzo-18-crown-6 esters, the effect of solvents, the composition of the products, the relationship of functional properties and composition.

ВВЕДЕНИЕ

Неизменный интерес к металлам платиновой группы и соединениям связан с обширной областью практического приложения, например, катализ [1] создание лекарственных препаратов [2] и т.д. Чаще используются комплексные соединения металлов платиновой группы [1, 3]. Свойства комплексных соединений зависят от взаимного влияния составляющих его частей – лиганда, иона-комплексобразователя и противоионов. Выбор лигандов дает возможность изменять свойство, что характерно для органических и элементарноорганических лигандов, позволяющих проводить модификацию функциональных свойств за счет изменения природы и положения заместителей [4]. Одними из таких лигандов являются супрамолекулы, в частности, краун-эфиры (КЭ) и каликс[4]резорцины (КР). Функционализация бензосодержащих КЭ по фениленовым фрагментам или КР по нижнему и верхнему ободу его молекулы позволяет создавать полифункциональные супрамолекулы с различными свойствами [5, 6, 7, 8]. Супрамолекулярные комплексы на основе ионов металлов и функционализированных КР или КЭ представляют потенциальный интерес для создания веществ с набором различных качественно новых свойств [10, 11, 12]. Использование КР и КЭ в качестве экстрагентов позволяет разработать надежные методы извлечения металлов из сложных сред [13, 14]. В то же время использование больших молекулярных платформ повышает технологичность жидкофазных катализаторов, решая задачи гомогенного катализа [15, 16, 17].

Ранее, в ряде работ [18–30], получены и изучены комплексные соединения родия с функционализированными КР и КЭ. По результатам исследований сделан вывод, что значительное влияние на образование

стабильных продуктов, их выход и состав в реакциях с вышеозначенными лигандами оказывает природа растворителя. Растворитель конкурирует с ионами металлов за донорные центры и может образовать с участниками процесса различные связи, например, водородные.

Цель настоящей работы – провести сравнительную оценку состава новых функциональных соединений в зависимости от применяемых в реакциях растворителей, а также рассмотреть зависимость функциональных свойств новых соединений от состава и строения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**1**) – акватрихлорид родия, (мелкодисперсный темно-красно-коричневый) получали из $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – ACS reagent, Sigma-Aldrich, который представляет собой темно-красные расплывчатые кристаллы с температурой разложения ($T_{\text{разл.}}$) $\sim 100^\circ\text{C}$.

Перед использованием $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ осушали цеолитами в вакуумном эксикаторе. Характеристики соединения **1**:

- $T_{\text{разл.}} \sim 800\text{--}870^\circ\text{C}$
- Электронные спектры поглощения (ЭСП), метанол, вода (MeOH , H_2O), $\lambda/\text{нм}$: 225, 250, 375, 410, 440, 470, 510, 530 {перенос заряда металл-лиганд (ПЗМЛ), (d–d)-переходы или (d–d)} [31].
- ИК спектры (ИКС), $\nu/\text{см}^{-1}$: 329 (Rh–Cl) [32–33].

Соединение $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (**2**) – диакватетраацетат диродия(II) {зеленый} получали согласно [34]; Характеристики **2**:

- Температура плавления ($T_{\text{пл.}}$) = 105°C , $T_{\text{разл.}} = 305^\circ\text{C}$;
- выход 50÷70%.
- Состав (%): $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_{16}\text{Rh}_2$. Найдено, %: C 20,07, H 3,34, Rh 43,09. Вычислено, %: C 20,08; H 3,35; Rh 43,10.
- ЭСП, MeOH , этанол (EtOH), H_2O , $\lambda/\text{нм}$: 223, 250 (ПЗМЛ, $\text{Rh} \rightarrow \text{OH}_2$); 446 [$\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{RhO})$]; 590 [$\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{Rh}_2)$].
- ИКС, $\nu/\text{см}^{-1}$: 2935 (CH_3); 1586, 1584 (COO)_{as}; 1429, 1450 (COO)_s; 1414 $\delta_s(\text{CH}_3)$; 1357 $\delta_{as}(\text{CH}_3)$; 1042 $\delta_{as}(\text{HCC})$; 1024 $\delta_s(\text{HCC})$; 715 $\delta(\text{OCO})$; 372, 386 (Rh–O)_{as}; 341 (Rh–O)_s; частоты аксиального лиганда OH_2 – 3507, 3405, 3232, 1630. Спектр комбинационного рассеяния (СКР), $\nu/\text{см}^{-1}$: 300, 340 (Rh–Rh).

Перед использованием **2** осушали цеолитами.

Структурные формулы обсуждаемых лигандов и комплексных соединений родия подробно представлены в разделе «Результаты и их обсуждение». Ряд физико-химических характеристик синтезированных соединений представлены ранее, в работах [18–30]. Поскольку синтезируемые соединения сложны по составу и строению, то ряд их уточненных характеристик представлены в данной работе (см. ниже).

Протекание реакций контролировали методом тонкослойной хроматографии (ТСХ); индивидуальность продуктов подтверждали с помощью ТСХ, по $T_{\text{пл}}$ продуктов реакции и исходных веществ. ТСХ проводили на пластинках “Silufol-UV–254” (254 нм), проявляя с помощью УФ облучения.

Также использовался метод колоночной хроматографии, которую проводили с использованием силикагеля (*марки Lancaster*) в качестве неподвижной фазы (диаметр частиц 0,035–0,070 мм, размер пор 60 Å).

Термическую устойчивость и индивидуальность соединений оценивали: методом дифференциальной сканирующей калориметрии TG/DSC (термоанализаторы SDT Q600 и TG-DSC1, «Metler Toledo», США, скорость нагрева в аргоне 10°/мин., интервалы 25–300°C и 25–450°C). Индивидуальность соединений также оценивалась методом рентгеновской дифракции (дифрактометр «Ultima IV», RIGAKU, Япония, CoK_α -излучение, графитовый монохроматор, $2\theta/\theta$ -сканирование, интервал $6^\circ \leq \theta \leq 60^\circ$, непрерывное сканирование со скоростью 1,5 град/мин по θ и шагом 0,02 град, X-Ray 40kV/40mA).

Химический анализ на содержание С, Н, N, Р выполняли на автоматических анализаторах: «EA 1108» («Carlo Erba», Италия), EA 1112 («Thermo Finnigan Italia S.p.A.» или «Carlo Erba»), хромато-масс-спектрометре газовом 5977B GC/MSD (Agilent Technologies); Cl – микроаналитическим методом; родия – рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре СУР-02 РЕНОМ Ф1 (НТЦ Экспертцентр, Россия) либо на масс-спектрометре Elan-9000. Анализ на содержание Р выполнялся также спектрофотометрически на фотоколориметре «ФЭК-56М-У4-2» (Россия). Электропроводность (χ) растворов измеряли в соответствующих растворителях на кондуктометре «LM-301» (HYDROMAT, стандартная ячейка LM-300, Германия) либо на иономере И-130 или мультитест ИПЛ-111. За нулевое значение принимали электропроводность используемого растворителя.

Для записи ИКС использовали Фурье-спектрометры «Vector 22» («Bruker», Германия, 4000–400 см^{-1}), «UFS 113V» («Bruker», Германия, 600–100 см^{-1}), EQUINOX 55 («Bruker Corporation», США, 4000–150 см^{-1}). Образцы соединений исследовались в виде эмульсии в осушенном вазелиновом масле при комнатной температуре либо исследовались растворы (ИК-Фурье-спектрометре «Spectrum BX II» Perkin Elmer, 3800–1600 см^{-1}). СКР регистрировали на ИК Фурье-спектрометре комбинационного рассеяния RAM II на базе VERTEX 70, лазер 1,064 мкм («Bruker», Германия); образцы помещались в алюминиевую фольгу.

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) регистрировали на спектрометре «SE/X-2544» («Radiopan», Венгрия) при 300К и 9,020 Гц, при этом температуру ниже 248–183К создавали испарением жидкого азота; кристаллические образцы помещались в стеклянные капилляры. ЭСП в УФ- и видимой области регистрировали на спектрофотометрах «СФ-2000» (ОКБ СПЕКТР, Россия, 200–800 нм), двухлучевом UV-2600i (Shimadzu Corporation, Япония, 200–800 нм), «Specol-10» (Carl Zeisse, Германия, 350–700 нм) для растворов комплексов в зависимости от растворимости комплекса: растворы сравнения – используемый для раствора растворитель, концентрация веществ $1 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-4}$ М, длина оптического слоя 10 мм; объемы кювет 1–3 мл. Определение размеров частиц осуществлялось на анализаторе частиц 90Plus/MAS (фирмы Brookhaven, длина волны лазера 635 нм).

ЯМР¹H спектры исследовались на импульсном Фурье-спектрометре Bruker DPX-300 (Bruker, Германия) либо на спектрометре Bruker MSL-400» с рабочей частотой 400,13 МГц относительно сигналов остаточных протонов растворителя (¹H) с тетраметилсиланом (ТМС) в качестве внутреннего стандарта в дейтерированных растворителях {диметилсульфоксид (DMSO-d₆), метиловый спирт (MeOH-d₄), ацетон (Me₂CO-d₆), хлороформ (CHCl₃-d) в зависимости от растворимости изучаемых комплексов. Отнесение сигналов при изучении спектров ЯМР¹H фосфорсодержащих продуктов проводилось на основании совокупных данных ЯМР¹H- и ЯМР¹H(³¹P)- спектроскопии при подавлении расщепления на фосфоре. Спектры ЯМР³¹P регистрировали на приборе «Bruker MSL-400» с рабочей частотой 166,93 МГц, значения δ рассчитаны относительно внешнего стандарта (³¹P) – 85% - ной H₃PO₄.

Лиганд **KP3** синтезирован авторами работы [35]. Организацию молекул **KP3** изучали с помощью ИКС и методом динамического светорассеяния (ДСР) в четыреххлористом углероде (CCl₄), хлороформе (CHCl₃), ацетоне (Me₂CO), диметилсульфоксиде (DMSO).

Соединение {**KP3**•4[RhCl₂]} (**3**) или октахлоро-μ-{4,6,10,12,16,18,22,24-октакис(2'-гидроксиэтокси)-2,8,14,20-тетрапентилпентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен}тетра-родий(III). Характеристики **3**:

- Состав, %: C₆₄H₉₆Cl₈O₁₆Rh₄. Найдено, %: C 42,51; H 5,43; Cl 15,97; Rh 22,87. Вычислено, %: C 42,29; H 5,29; Cl 15,64; Rh 22,69.
- Спектр ЯМР¹H (DMSO-d₆, MeOH-d₄), δ/м.д.: группы каликсрезорциновой структуры – 0,8894 м (12H, –CH₃); 1,3358 м (24H, –CH₂–); 1,8171; 1,8318 д {8H, –CH–CH₂(CH₂)₃–}; 4,6185, 4,6369, 4,6552 уш. т (4H, –CH–); 6,7169–6,1998 (4H_A, 4H_B, C₆H₂); группы функциональных группировок OCH₂CH₂OH – 3,9439; 3,7403 уш. 2д (16H, –OCH₂–, 16H, –CH₂O–, 8H, OH).
- ИКС, ν/см^{–1}: 3471 (OH); 2920, 2856 (CH₃, CH₂), (CH)_{CH}; 1609, 1586 (Ar); 1456 {δ_{as}(CH₃) + δ_{as}(CH₂)}; 1400, 1300 {δ_s(CH₃) + ω(CH₂), δ(CH)_{CH}}; 1286 {τ(CH₂) + δ(CH)_{CH} + (C_{AR}–O) + (Ar–OC)}; 1196 (C_{AR}–O); 1160 {(Ar), (CH)_{CH}, (C_{AR}–O), (C–C), δ(CH)_{AR}}; 1123 ν_{as}(CCO)_{oxsi}; 1168 {(CCC)_{AR}, ν(C–C), (C_{AR}–O), (CH)_{CH}, δ(CH)_{AR}^{III}}; 1000 (CCO)_{AR}; 925, 895 δ(CH)_{AR}; 818 {(Ar), (COC), (C–C), δ(CH)_{AR}^{III}}; 731 {ρ(CH₂) + δ(CH)_{AR}^{III}}; 590 {δ(CCC)_{AR}, δ(CCO)_{AR} + rot(Ar)}; 555 (Rh–O)_{O–AR}; 428 (Rh–O)_{OH}; 332 (Rh–Cl_{term}); 270, 239 {(COC), (CCC), macrocyclic vibrations}.
- СКР, ν, см^{–1}: 3085 ν(CH)_{AR}; 2874, 2701 {ν(CH₃, CH₂), ν(CH)_{CH}}; 1614 ν(Ar); 1458 {δ_{as}(CH₃) + δ_{as}(CH₂)}; 1299 {δ_s(CH₃) + ω(CH₂), δ(CH)_{CH}}; 1166 {(CCC)_{AR}, (C–C), (C_{AR}–O), (CH)_{CH}, δ(CH)_{AR}^{III}}; 747, 617 {ρ(CH₂) + δ(CH)_{AR}^{III}}; 345 (Rh–Cl_{term}); 292, 175 {(COC), (CCC), macrocyclic vibrations}.

Для уточнения структур **KP3** и **3** согласно ИКС, СКР и ЯМР¹H проведены квантовохимические расчеты модельных молекул в программе HyperChem [36] при полной оптимизация геометрии исследуемых молекулярных структур без ограничения по симметрии с использованием метода молекулярной механики (ММ+). Результаты рассчитанных значений двугранных ∠ОССО (φ, град) для:

а) **КРЗ** –172,9; 171,7; 178,6; 173,8; 176,5; 172,5; 172,9; 176,5 – (сред. 174,425); б) соединение **3**–176,2; 176,7; 177,4; 176,9; 170,1; 169,0; 173,6; 174,6 – (сред. 174,3125).

Лиганд **КР4** синтезирован авторами работы [37]. Соединение $\{\text{КР4}' \cdot 4(\text{RhCl}_4) \cdot \text{КР4}'\}$ (**4**): гексадекахлоро-бис- $\{(4,6,10,12, 16,18,22,24\text{-октагидрокси-}2,8,14,20\text{-тетра[пара-(О-этил-О-гидрокси-фосфоноил)фенил]пентацикло[}19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}\text{]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23\text{-додекаен}}\})\}$ тетрародий(III). Характеристики **4**:

- Состав (%): $\text{C}_{120}\text{H}_{112}\text{Cl}_{16}\text{O}_{40}\text{P}_8\text{Rh}_4$. Найдено, %: С 42,14; Н 3,58; Cl 16,30; Р 7,21; Rh 12,06. Вычислено, %: С 42,11; Н 3,27; Cl 16,61; Р 7,25; Rh 12,05.
- Спектр ЯМР¹H (DMSO-d₆), δ/м.д.: 1,21; 1.24, 2т (12Н, 12Н, CH_3); 3,95; 3,99, 2м (8Н, 8Н, CH_2); 5,69 с (8Н, CH); 6,24 с (8Н, *о*- $\text{CH}_{\text{аром}}$ C_6H_2); 6,86 с (8Н, *м*- $\text{CH}_{\text{аром}}$ C_6H_2); 7,23, 7,25, 2д (8Н, 8Н, *о*- $\text{CH}_{\text{аром}}$ C_6H_4); 7,28, 7,30, 2д (8Н, 8Н, *м*- $\text{CH}_{\text{аром}}$ C_6H_4); 8,45, 8,52 уш. 2с (4Н, 4Н, ОН), 8,64, 8,93 уш. 2с (4Н, 4Н, ОН).
- Спектр ЯМР³¹P, δ_р, 22,7.

Соединение $\{\text{КР4} \cdot (\text{Rh}_2\text{Cl}_6)\}$ (**5**): гексахлоро-μ- $\{(4,6,10,12,16,18,22,24\text{-октагидрокси-}2,8,14,20\text{-тетра[пара-(О,О-диэтилфосфоноил)фенил]пентацикло[}19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}\text{]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23\text{-додекаен}}\})\}$ диродий(III). Характеристики **5**:

- Состав (%): $\text{C}_{68}\text{H}_{76}\text{Cl}_6\text{O}_{20}\text{P}_4\text{Rh}_2$. Найдено, %: С 46,54; Н 4,29; Cl 12,16; Р 6,98; Rh 11,8. Вычислено, %: С 46,50; Н 4,33; Cl 12,14; Р 7,06; Rh 11,74.
- Спектр ЯМР¹H (DMSO-d₆), δ/м.д.: 1,25 т (24Н, CH_3); 3,98 м (16Н, CH_2); 5,69 с (4Н, CH); 6,18 с (4Н, *о*- $\text{CH}_{\text{аром}}$ C_6H_2); 6,87 с (4Н, *м*- $\text{CH}_{\text{аром}}$ C_6H_2); 7,32 д (8Н, *о*- $\text{CH}_{\text{аром}}$ C_6H_4); 7,34 д (8Н, *м*- $\text{CH}_{\text{аром}}$ C_6H_4); 8,54 уш. с (8Н, ОН).
- Спектр ЯМР³¹P, δ_р, 18,32. Масс-спектр: m/z 1755 [MM]⁰.

Соединение $\{\text{КР4} \cdot 2[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]\}$ (**6**): октаацетато-μ- $\{(4,6,10,12,16,18,22,24\text{-октагидрокси-}2,8,14,20\text{-тетра[пара-(О,О-диэтилфосфоноил)фенил]пентацикло[}19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}\text{]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23\text{-додекаен}}\})\}$ тетрародий(II). Характеристики **6**:

- Состав (%): $\text{C}_{84}\text{H}_{100}\text{O}_{36}\text{P}_4\text{Rh}_4$. Найдено, %: С 45,32; Н 4,12; Р 6,11; Rh 18,50. Вычислено, %: С 45,40; Н 4,50; Р 5,59; Rh 18,56.
- Спектр ЯМР¹H (DMSO-d₆), δ/м.д.: 1.23, 1. 27, 2т (12Н, 12Н, CH_3); 2.2 с (12Н, AcCH_3); 2,05 с (12Н, AcCH_3); 3,95-3,98 м (16Н, CH_2); 5,67 с (4Н, CH); 6,18 с (4Н, *о*- $\text{CH}_{\text{аром}}$ C_6H_2); 6,87 с (4Н, *м*- $\text{CH}_{\text{аром}}$ C_6H_2); 7,31 д (8Н, *о*- $\text{CH}_{\text{аром}}$ C_6H_4); 7,35 д (8Н, *м*- $\text{CH}_{\text{аром}}$ C_6H_4); 8,36 уш. с (8Н, ОН).
- Спектр ЯМР³¹P, δ_р, 18,02 м.д.

Соединение $\{\text{КР4} \cdot [\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]\}$ (**7**): тетраацетато-μ- $\{(4,6,10,12, 16,18,22,24\text{-октагидрокси-}2,8,14,20\text{-тетра[пара-(О,О-диэтилфосфоноил)фенил]пентацикло[}19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}\text{]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23\text{-додекаен}}\})\}$ диродий(II). Характеристики **7**:

- Состав (%): $\text{C}_{76}\text{H}_{88}\text{O}_{28}\text{P}_4\text{Rh}_2$. Найдено, %: С 52,52; Н 4,98; Р 7,12; Rh 11,59. Вычислено, %: С 51,29; Н 4,95; Р 6,97; Rh 11,59.
- Спектр ЯМР¹H (DMSO-d₆), δ/м.д.: 1,25 т (24Н, CH_3); 2,1 с (12Н, AcCH_3); 3,98 м (16Н, CH_2); 5,69 с (4Н, CH); 6,18 с (4Н, *о*- $\text{CH}_{\text{аром}}$ C_6H_2); 6,86 с (4Н, *м*- $\text{CH}_{\text{аром}}$

C_6H_2); 7,30, 7,33, 2д (4Н, 4Н, *o*-CH_{аром}, C_6H_4); 7,36, 7,38 2д (4Н, 4Н, *m*-CH_{аром}, C_6H_4); 8,52 уш. с (8Н, ОН).

- Спектр ЯМР³¹P, δ_p, 18,90 м.д. Масс-спектр: m/z 1778 [MM]⁰.

Лиганд *транс*-4,4'-бис(диалкоксифосфорил)бифенил-18-краун-6 или *транс*-ДБКЭ8 (ДБКЭ8) синтезирован авторами работы [38].

Соединение {[Rh₂(AcO)₄][(H₂O)₂(ДБКЭ8)][Rh₂(AcO)₄]}_n (8): октаацетато-μ-{*транс*-4,4'-бис(диэтоксифосфорил)бифенил-18-краун-6(диаква)}тетрародий(II). Характеристики 8:

- Состав (%): C₄₄H₇₀O₃₀P₂Rh₄. Найдено, %: С 34,58; Н 4,29; Р 3,91; Rh 26,62. Вычислено, %: С 34,02; Н 4,51; Р 3,99; Rh 26,55.
- ЭСП (Me₂CO, MeOH), λ/нм: 220–240, 278, 285 {ПЗМЛ + (π→π*), Rh→OH₂}; 439 [π*(Rh₂)→σ*(RhO)]; 585 [π*(Rh₂)→σ*(Rh₂)].
- Спектр ЯМР¹H (Me₂CO-d₆), δ/м.д.: 0,84–0,87 м (5Н, –OCH₂CH₃) 1,21–1,27 м (5Н, –OCH₂CH₃); 1,632–1,634 д (2Н, –OCH₂CH₃); 2,15 с (12Н, CH₃); 2,01 с (12Н, CH₃); 3,42–3,71 м (8Н, –OCH₂CH₃; 4Н, –OCH₂); 4,15–4,19 т (3Н, –OCH₂); 4,01–4,03 т (3Н, –OCH₂); 2,84 с (Н, –OCH₂); 2,41–2,43 м (4Н, –OCH₂); 2,16 с (Н, –OCH₂); 6,3–6,6 м (6Н, ArH); 4,95 уш. с (4Н, H₂O).
- ИКС, ν/см⁻¹: 3440 (О–Н); 2981, 2930 {(CH)_{AR}, (CH₂, CH₃)}; 1637, 1650 δ(H₂O); 1593, 1558, 1511 {(CC)_{AR}+ν_{as}(COO)}; 1455, 1407 [δ(CH₂)+(P–Ar)+ν_s(COO)]; 1362, 1327 {ω(CH₂)+(P–Ar)}; 1263 ν_s(Ar–OC); 1223 {τ(CH₂)+(P=O)+ν_{as}(Ar–OC)}; 1127 ν_{as}(COC); 1050, 1048 δ(CH)^{III}_{AR}; 1023п, 959 {ν_s(COC) + (CC)_{CR}+ρ(CH₂)}; 867 {ν_{пульс}, ρ(CH₂) + (CO)}; 793 (P–C); 763, 675, 644 δ(CH)^{III}_{AR}+δ(OCO)_{AcO}; 611, 582, 553, 487, 465, 414 {δ(COC) + δ(CCO)}; 524, 502 {δ(ArPO) + δ(CPO)}; 440 (Rh–O)_{P=O}; 343 ν_s(Rh–O) 382 ν_{as}(Rh–O). СКР, ν/см⁻¹: 349, 300 см⁻¹ (Rh–Rh).
- Спектр ЯМР³¹P, δ_p, 18,01 м.д. Масс-спектр: m/z 1555 [MM–2H₂O+K]⁺.

Соединение {[RhCl₄(OH₂)][(H₃O⁺)₂(ДБКЭ8)][RhCl₄(OH₂)]}_n (8a): октахлородиаква-μ-{*транс*-4,4'-бис(диэтоксифосфорил)бифенил-18-краун-6(дигидроксония)}диродий(III). Характеристики 8a:

- Состав (%): C₂₈H₅₂Cl₈O₁₆P₂Rh₂. Найдено, %: С 28,19; Н 4,39; Cl 23,50; Р 5,24; Rh 17,32. Вычислено, %: С 28,09; Н 4,35; Cl 23,75; Р 5,18; Rh 17,22.
- ЭСП (Me₂CO, MeOH), λ/нм: 276, 283 (π→π*); 430, 450, 470, 510, 530 {перенос заряда или ПЗ, (d–d)}.
- Спектр ЯМР¹H (Me₂CO-d₆), δ/м.д.: 0,86–0,89 м (5Н, –OCH₂CH₃); 1,209–1,27 м (5Н, –OCH₂CH₃); 1,632–1,634 д (2Н, –OCH₂CH₃); 2,87 с (Н, –OCH₂); 2,46–2,44 м (4Н, –OCH₂); 2,18 с (Н, –OCH₂); 3,45–3,74 м (8Н, –OCH₂CH₃; 4Н, –OCH₂); 4,04–4,06 т (3Н, –OCH₂); 4,19–4,21 т (3Н, –OCH₂); 6,6–6,9 м (6Н, ArH); 10,87 уш. с (6Н, H₃O⁺).
- ИКС, ν/см⁻¹: 3190, 3210 {ν₁+ν₂ от (H₃O)⁺}; 2978, 2933 {(CH)_{AR}, (CH₂, CH₃)}; 1990, 2000; 1737, 1710 {2ν₂, ν₄ от (H₃O)⁺}; 1588, 1514 (CC)_{AR}; 1440, 1415 {δ(CH₂) + (P–Ar)}; 1357, 1325 {ω(CH₂) + (P–Ar)}; 1263 ν_s(Ar–OC); 1224 {τ(CH₂) + (P=O) + ν_{as}(Ar–OC)}; 1126 ν_{as}(COC); 1044 δ(CH)^{III}_{AR}; 1020п, 962 {ν_s(COC) + (CC)_{CR}+ρ(CH₂)}; 846 {ν_{пульс}, ρ(CH₂)+(CO)}; 787 (P–C); 700

$\delta(\text{CH})^{\text{HPII}}_{\text{AR}}$; 626,581,554, 427, 414 $\{\delta(\text{COC}) + \delta(\text{CCO})\}$; 512 $\{\delta(\text{ArPO}) + \delta(\text{CPO})\}$; 443 (Rh–O)_{P=O}; 329 (Rh–Cl_{term}).

– Спектр ЯМР³¹P, δ_{P} , 14,79 м.д. Масс-спектр: m/z 1197 [MM–2H₃O⁺+K]⁺.

Лиганды *цис*-4,3'-бис(динитро)бифенил-18-краун-6} или *цис*-ДБКЭ9 (ДБКЭ9) и *цис*-4,3'-бис(диамино)бифенил-18-краун-6} или *цис*-ДБКЭ10 (ДБКЭ10) синтезированы согласно [39], физико-химические характеристики которых совпадают с литературными данными [39].

Соединение {ДБКЭ9·[Rh₂(AcO)₄]·ДБКЭ9}_n·(n+2)H₂O·nEtOH (9): *цис*-ди{4,3'-бис(динитро)бифенил-18-краун-6}-μ-тетраацетатодиродий(II).

Характеристики 9:

- Состав (%): C₄₈H₅₆N₄O₂₈Rh₂. Найдено, %: C 42,12; H 4,11; N 4,09; Rh 15,31. Вычислено, %: C 42,92; H 4,17; N 4,17; Rh 15,35.
- ЭСП (нитрометан или MeNO₂), $\lambda/\text{нм}$: 302 (нитрогруппа); 342 ($\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$); 585, 530 [$\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{Rh}_2)$]; 460, 446 [$\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{Rh-O})$].
- Спектр ЯМР¹H (CHCl₃-d), $\delta/\text{м.д.}$: 2,05 с (12H, ^{Ac}CH₃); 2,15 с (–OCH₂; 2H); 2,41–2,48 м (–OCH₂; 8H); 2,64 с (–OCH₂; 2H); 3,82–3,89 м (–OCH₂; 8H); 4,16–4,18 т (6H; –OCH₂); 4,06–4,08 т (–OCH₂; 6H); 6,8–7,5 м (12H, ArH).
- ИКС, $\nu/\text{см}^{-1}$: широкий колебат. контур (3750–3600); 3415 (OH); 29233, 2823 $\delta(\text{CH}_2)$; 2354 ш.п. – водород. связи; 1646; 1589, 1552, 1516, 1480 [$(\text{CC})_{\text{AR}} + \nu_{\text{AS}}(\text{COO}) + \nu_{\text{AS}}(\text{NO}_2)$]; 1455 $\delta(\text{CH}_2) + \nu_{\text{S}}(\text{COO})$; 1342 $\omega(\text{CH}_2)$; 1250 [$\tau(\text{CH}_2) + \nu_{\text{S}}(\text{NO}_2)$]; 1278 $\nu_{\text{S}}(\text{Ar-OC})$; 1234 $\nu_{\text{AS}}(\text{Ar-OC})$; 1138, 1097, 1057 [$\delta(\text{CCH})_{\text{AR}}$, $\nu_{\text{AS}}(\text{COC})$, $(\text{CC})_{\text{CR}}$]; 997, 980, 972, 929 [$\nu_{\text{S}}(\text{COC}) + (\text{CC})_{\text{CR}} + \rho(\text{CH}_2) + (\text{C-N})$]; 900, 875, 807, 804 [$\nu_{\text{пульс}}$, $\rho(\text{CH}_2) + (\text{CO}) + (\text{C-N})$]; 744, 723, 655, 593 [$\delta(\text{CH})^{\text{HPII}}_{\text{AR}} + (\text{C-N}) + \delta(\text{COC}) + \delta(\text{OCO})_{\text{AcO}}$]; 398 (Rh–O)_{нитро.}; 382 $\nu_{\text{as}}(\text{Rh-O})$; 332 $\nu_{\text{S}}(\text{Rh-O})$. СКР, $\nu/\text{см}^{-1}$: 347 (Rh–Rh).

Соединение {ДБКЭ10·[Rh₂(AcO)₄]·ДБКЭ10}_n·(n+2)H₂O·nEtOH (10): *цис*-ди-{4,3'-бис(диамино)бифенил-18-краун-6}-μ-тетраацетатодиродий(II).

Характеристики 10:

- Состав (%): C₄₈H₆₄N₄O₂₀Rh₂. Найдено, %: C 47,08; H 5,19; N 4,53; Rh 16,85. Вычислено, %: C 47,14; H 5,24; N 4,58; Rh 16,86.
- ЭСП (MeNO₂), λ , нм: 240, 300 (ПЗМЛ); 310 ($\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$); 570, 535 [$\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{Rh}_2)$], 465, 440 [$\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{Rh-O})$].
- Спектр ЯМР¹H (CHCl₃-d), δ , м.д.: 2,09 с (12H, ^{Ac}CH₃); 2,19 с (–OCH₂; 2H); 2,39–2,46 м (–OCH₂; 8H); 2,74 с (–OCH₂; 2H); 3,82–3,89 м (–OCH₂; 8H); 3,98–4,01. т (–OCH₂; 6H); 4,06–4,08 т (–OCH₂; 6H); 6,05–6,51 м (12H, ArH); 7,19–7,43 м (8H, NH₂).
- ИКС, ν , см^{-1} : 3358 $\nu_{\text{AS}}(\text{NH})$; 3289 $\nu_{\text{S}}(\text{NH})$; 3092 $\nu(\text{CH}_2)_{\text{AR}}$; 2853, 2725 $\delta(\text{CH}_2)$; 1627; 1589, 1522, 1509 [$\delta(\text{NH}_2) + \nu(\text{CC})_{\text{AR}} + \nu_{\text{AS}}(\text{COO})$]; 1485, 1456, 1415 $\delta(\text{CH}_2) + \nu_{\text{S}}(\text{COO})$; 1390, 1365 [$\omega(\text{CH}_2) + \omega(\text{NH}_2)$]; 1290; 1280 $\tau(\text{CH}_2) + (\text{C-N})$; 1239 $\nu_{\text{S}}(\text{Ar-OC})$; 1190 $\nu_{\text{AS}}(\text{Ar-OC})$; 1140, 1120, 1100, 1066; 1064, 1038 [$\delta(\text{CCH})_{\text{AR}}$, $\nu_{\text{as}}(\text{COC}) + \tau(\text{NH}_2)$, $(\text{CC})_{\text{CR}}$, $\delta(\text{CCH})$]; 999, 989, 960, 939, 910 [$\nu_{\text{S}}(\text{COC}) + (\text{CC})_{\text{CR}} + \rho(\text{CH}_2) + \tau(\text{NH})$]; 860, 835, 806, 786, 760 [$\nu_{\text{пульс}}$, $\rho(\text{CH}_2) + (\text{CO}) + \delta(\text{CH})^{\text{HPII}}_{\text{AR}}$]; 412 (Rh–N); 387 $\nu_{\text{as}}(\text{Rh-O})$; 335 $\nu_{\text{S}}(\text{Rh-O})$. СКР, $\nu/\text{см}^{-1}$: 347 (Rh–Rh).

Лиганды **KP11–KP13** синтезированы авторами работ [40–41].

Соединение $\{\text{KP11} \cdot 4[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]\}$ (**11**): гексадекацетато- μ -{4,6,10,12,16,18,22,24-октагид-рокси-2,8,14,20-тетракис(4-диметиламино)фенилпентацикло-[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,14}.1^{10,15}]-октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)} октародий(II). Характеристики **11**:

- Состав (%): $\text{C}_{92}\text{H}_{100}\text{N}_4\text{O}_{40}\text{Rh}_8$. Найдено, %: C 40,47; H 3,81; N 2,05; Rh 30,21. Вычислено, %: C 40,53; H 3,67; N 2,06; Rh 30,25.
- ЭСП (MeOH, DMSO), $\lambda/\text{нм}$: 230, 245, 288, 295 ($n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, тетрамер (тетр.); 363, 398 (ПЗ); 470 [$\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \delta^*(\text{RhO})$]; 535, 500 [$\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{Rh}_2)$].
- Спектр ЯМР¹H(DMSO-d₆), $\delta/\text{м.д.}$: 2,05 с (24H, $\text{CH}_3\text{-N-C}_{\text{аром}}$); 2,09–2,15 м (24H, AcCH_3); 2,2–2,3 м (24H, AcCH_3); 5,9–6,7 {(уш.с. 4H, CH), (уш.с. 4H, $\text{m-CH}_{\text{аром}}$, C_6H_2), (уш.с. 4H, $\text{o-CH}_{\text{аром}}$, C_6H_2)}; 6,60 д (8H, $\text{m-CH}_{\text{аром}}$, C_6H_4); 6,67 д (8H, $\text{o-CH}_{\text{аром}}$, C_6H_4).
- ИКС, область 500–100 см^{-1} , ν : 450 (Rh–O)_{REZ}; 344 $\nu_s(\text{Rh–O})$; 382 $\nu_{as}(\text{Rh–O})$. СКР, $\nu/\text{см}^{-1}$: 305, 345 (Rh–Rh).

Соединение $\{4\text{Me}_2\text{CO} \cdot \text{KP12} \cdot 2[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]\}$ (**12**): октацетатотетрадиметилкетон {4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-5,11,17,23-тетракисдиметиламинотетрил-2,8,14,20-тетра[пара-толил]пентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]-октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)} тетрародий(II).

Характеристики **12**:

- Состав (%): $\text{C}_{96}\text{H}_{124}\text{N}_4\text{O}_{28}\text{Rh}_4$. Найдено, %: C 51,87; H 5,59; N 2,50; Rh 18,37. Вычислено (%): C 52,55; H 5,66; N 2,55; Rh 18,8.
- ЭСП (MeOH, DMSO), $\lambda/\text{нм}$: 233, 275, 290 { $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, тетр.}; 310, 340, 385 (ПЗ); 435, 460, 485 [$\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{RhO})$, $\sigma^*(\text{RhN})$]; 560, 570, 580 [$\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{Rh}_2)$].
- Спектр ЯМР¹H (DMSO-d₆), $\delta/\text{м.д.}$: 2,01–2,09 м (24H, $\text{CH}_3\text{-N-C}$); 2,12 с (12H, $\text{C}_{\text{аром}}\text{-CH}_3$); 2,05–2,6 м (24H, AcCH_3 ; 24H, Me_2COCH_3); 3,3–3,6 м (8H, $\text{C}_{\text{аром}}\text{-CH}_2\text{-N}$); 5,9–6,7 {(уш.с. 4H, CH), (уш.с. 4H, $\text{m-CH}_{\text{аром}}$, C_6H_2)}; 6,60 д (8H, $\text{m-CH}_{\text{аром}}$, C_6H_4); 6,67 д (8H, $\text{o-CH}_{\text{аром}}$, C_6H_4), 8,1 уш.с (4H, OH); 7,55 уш.с (4H, OH).
- ИКС, область 500–100 см^{-1} , ν : 412 (Rh–N); 344 $\nu_s(\text{Rh–O})$; 382 $\nu_{as}(\text{Rh–O})$. СКР, $\nu/\text{см}^{-1}$: 300, 350 (Rh–Rh).

Соединение $\{4\text{Me}_2\text{CO} \cdot \text{KP13} \cdot 2[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]\}$ (**13**): октацетатотетрадиметилкетон {4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-5,11,17,23-тетракисдиэтиламинотетрил-2,8,14,20-тетра[пара-фенил]пентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,14}.1^{10,15}]-октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)} тетрародий(II).

Характеристики **13**:

- Состав (%): $\text{C}_{100}\text{H}_{132}\text{N}_4\text{O}_{28}\text{Rh}_4$. Найдено, %: C 53,35; H 5,81; N 2,44; Rh 18,25. Вычислено, %: C 53,38; H 5,87; N 2,49; Rh 18,33.
- ЭСП (MeOH, DMSO), $\lambda/\text{нм}$: 235, 255, 270, 290 ($n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, тетр.); 310, 340, 385 (ПЗ); 440, 455, 470 [$\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{RhO})$, $\sigma^*(\text{RhN})$]; 550, 570, 585 [$\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{Rh}_2)$].
- Спектр ЯМР¹H (DMSO-d₆), $\delta/\text{м.д.}$: 0,70–0,98 м (24H, $\text{N-CH}_2\text{CH}_3$); 2,0–2,1 м (16H, $\text{N-CH}_2\text{CH}_3$); 2,2–2,6 м (24H, AcCH_3 ; 24H, Me_2COCH_3); 3,65–3,75 м (8H, $\text{C}_{\text{аром}}\text{-CH}_2\text{-N}$); 5,7–6,6 {(уш.с. 4H, CH), (уш.с. 4H, $\text{m-CH}_{\text{аром}}$, C_6H_2)}; 6,60 д

(8H, *m*-CH_{аром}, C₆H₅); 6,67 д (8H, *o*-CH_{аром}, C₆H₅); 6,87 с (4H, *n*-CH_{аром}, C₆H₅); 7,40 уш. с (4H, OH); 7,90 уш. с (4H, OH).

- ИКС, область 500–100 см⁻¹, ν: 419 (Rh–N); 346 ν_s(Rh–O); 385 ν_{as}(Rh–O). СКР, ν/см⁻¹: 302, 348 (Rh–Rh).

Соединение {**KP12**·4[Rh₂(AcO)₄]·4EtOH} (**14**) или тетраэтанолгексадекаацетато{4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-5,11,17,23-тетраakis-диметиламинометил-2,8,14,20-тетра[пара-фенил]пентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,14}.1^{10,15}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен}октародий(II).

Характеристики **14**:

- Состав (%): C₁₀₄H₁₄₀N₄O₄₄Rh₈. Найдено, %: C 41,99; H 4,65; N 1,9; Rh 27,78. Вычислено, %: C 41,99; H 4,71; N 1,88; Rh 27,73.
- ЭСП (MeOH, DMSO), λ/нм: 235, 270, 290 {n→π*, π→π*, тетр.}; 310, 340, 385 (ПЗ); 475 [π*(Rh₂)→σ*(RhO), σ*(RhN)]; 505 [π*(Rh₂)→σ*(Rh₂)].
- Спектр ЯМР¹H (DMSO-d₆), δ/м.д.: 2,0–2,15 м (24H, CH₃–N–C; 12H, ^{Et}CH₃); 2,2–2,3 м (48H, ^{Ac}CH₃); 3,1–3,9 м (8H, C_{аром}–CH₂–N; 8H, ^{Et}CH₂); 5,9–6,7 {(уш. с., 4H, CH), (уш.с., 4H, *m*-CH_{аром}, C₆H₂)}; 6,60 д (8H, *m*-CH_{аром}, C₆H₅); 6,67 д (8H, *o*-CH_{аром}, C₆H₅); 6,87 с (4H, *n*-CH_{аром}, C₆H₅); 7,9–8,5 уш. м (12H, OH).
- ИКС, область 600–100 см⁻¹, ν: 520 (RhO)_{EtO}; 410 (Rh–N); 347 ν_s(Rh–O); 353, 382 ν_{as}(Rh–O). СКР, ν/см⁻¹: 302, 348 (Rh–Rh).

Соединение {**KP13**·4[Rh₂(AcO)₄]·4EtOH} (**15**): тетраэтанолгексадекаацетато- {4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-5,11,17,23-тетраakis-диэтиламинометил-2,8,14,20-тетра[пара-фенил]-пентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен}октародий(II).

Характеристики **15**:

- Состав (%): C₁₁₂H₁₅₆N₄O₄₄Rh₈. Найдено, %: C 43,85; H 5,26; N 1,98; Rh 26,72. Вычислено, %: C 43,58; H 5,06; N 1,82; Rh 26,72.
- ЭСП (MeOH, DMSO), λ/нм: 235, 255, 270, 290 (n→π*, π→π*, тетр.); 310, 340, 385 (ПЗ); 470 [π*(Rh₂)→σ*(RhO), σ*(RhN)]; 500 [π*(Rh₂)→σ*(Rh₂)].
- Спектр ЯМР¹H (DMSO-d₆), δ/м.д.: 0,75–1,1 м (24H, N–CH₂CH₃); 1,3–1,5 м (12H, ^{Et}CH₃); 2,0–2,1 м (16H, N–CH₂CH₃); 2,2–2,3 м (48H, ^{Ac}CH₃); 3,1–3,94 м (8H, C_{аром}–CH₂–N; 8H, ^{Et}CH₂); 5,7–6,6 {(уш. с. 4H, CH), (уш. с. 4H, *m*-CH_{аром}, C₆H₂)}; 6,60 д (8H, *m*-CH_{аром}, C₆H₅); 6,67 д (8H, *o*-CH_{аром}, C₆H₅); 6,87 с (4H, *n*-CH_{аром}, C₆H₅); 7,5–7,8 уш. с (12H, OH).
- ИКС, область 600–100 см⁻¹, ν: 528 (Rh–O)_{EtO}; 415 (Rh–N); 347 ν_s(Rh–O); 357, 386 ν_{as}(Rh–O). СКР, ν/см⁻¹: 300, 340 (Rh–Rh).

Соединение {**KP12**·4[Rh^{III} (O₂⁻) 2(Cl⁻)]} (**16**): октахлоротетрапероксо{(4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-5,11,17,23-тетрааксидиметиламинометил-2,8,14,20-тетра[пара-толил]пентацикло-[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)}тетрародий(III).

Характеристики **16**:

- Состав (%): C₆₈H₇₆Cl₈O₁₆N₄Rh₄. Найдено, %: C 42,98; H 3,98; Cl 14,98; N 3,00; Rh 22,00. Вычислено, %: C 42,95; H 4,00; Cl 14,95; N 2,95; Rh 21,68.
- ЭСП (MeOH, DMSO), λ/нм: 230, 245, 280 (n→π*, π→π*, тетр.); 310, 360, 380 (ПЗ)?; 400; 460, 500 (ПЗМЛ).

- Спектр ЯМР¹H (DMSO-d₆), δ/м.д.: 2,09–2,12 м (24H, CH₃–N–C); 2,15 с (12H, C_{аром}–CH₃); 3,61–3,85 м (8H, C_{аром}–CH₂–N); 5,89–5,92 (уш.с. 4H, CH), 6,23–6,27 (уш.с. 4H, м-CH_{аром}, C₆H₂); 6,60 д (8H, м-CH_{аром}, C₆H₄); 6,67 д (8H, о-CH_{аром}, C₆H₄); 7,55 уш. с (8H, OH).
- ИКС, область 500–100 см^{–1}, ν: 425 (Rh–N); 333 (Rh–Cl_{term}).

Соединение {**KP12**·[Rh₄Cl₁₂(OH₂)₄]} (**17**) или тетраакваоктахлоро-μ-тетрахлоро{(4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-5,11,17,23-тетрааксидиметил-аминометил-2,8,14,20-тетра[пара-толил]пентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)}тетрародий(III).

Характеристики **17**:

- Состав (%): C₆₈H₈₄Cl₁₂O₁₂N₄Rh₄. Найдено, %: С 41,16; Н 4,29; Cl 21,57; N 2,89; Rh 20,83. Вычислено, %: С 41,08; Н 4,23; Cl 21,45; N 2,82; Rh 20,75.
- ЭСП (MeOH, DMSO), λ/нм: 230, 245, 260, 280 (n→π*, π→π*, тетр.); 310, 340, 360, 380, 505 (ПЗ, d–d).
- Спектр ЯМР¹H (DMSO-d₆), δ/м.д.: 2,01–2,1 м (24H, CH₃–N–C); 2,15 с (12H, C_{аром}–CH₃); 3,61–3,85 м (8H, C_{аром}–CH₂–N); 4,67–5,39 м уш (8H, H₂O); 5,89–5,92 (уш.с. 4H, CH), 6,23–6,27 (уш.с. 4H, м-CH_{аром}, C₆H₂); 6,60 д (8H, м-CH_{аром}, C₆H₄); 6,67 д (8H, о-CH_{аром}, C₆H₄); 7,55 уш. с (8H, OH).
- ИКС, область 500–100 см^{–1}, ν: 490, 470 (Rh–O)_{H₂O}; 418 (Rh–N); 340, 332 (Rh–Cl_{term}); 290, 285 (Rh–μ–Cl).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние природы растворителя

KP при взаимодействии с растворителями образует частицы разнообразного состава и строения. Например, **KP3**, представляющий окта-2-гидроксиэтилированное производное каликс[4]резорцина (рис. 1а), формирует в различных растворителях частицы разного размера, что является важным фактором при взаимодействиях макрогетероциклов на каликсрезорциновой основе с другими соединениями.

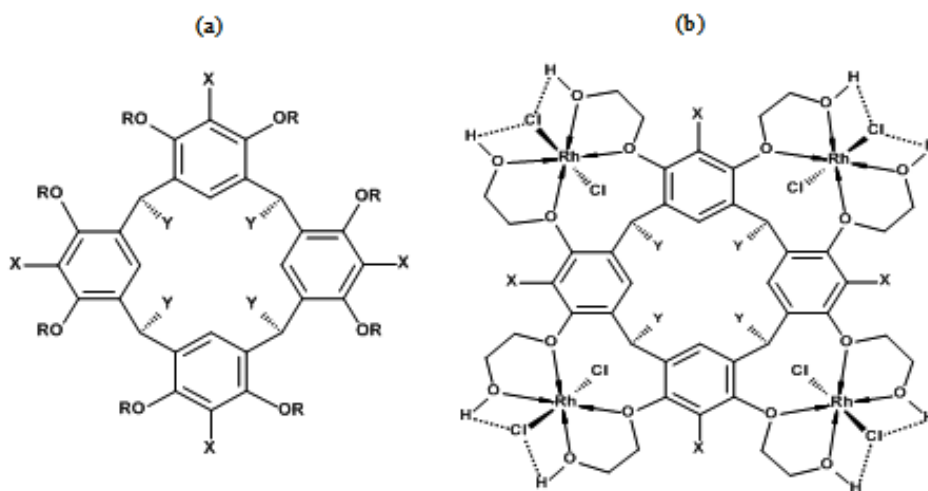


Рис. 1. Структурная формула **KP3**: Y= C₅H₁₁; X= H; R = CH₂CH₂OH, конформация «конус», rccc-изомер (а); структурная формула **3** по данным физико-химических исследований (b)

Fig. 1. Structural formula of **KP3**: Y= C₅H₁₁; X= H; R = CH₂CH₂OH, cone conformation, rccc-isomer (a); structural formula **3** according to physical and chemical studies (b)

Исследования методом ДСР (табл. 1) показали, что **КРЗ** в CCl_4 самоассоциируется, формируя агрегаты со средним гидродинамическим радиусом от 200 нм до 9000 нм вне зависимости от концентрации раствора, что позволяет отнести систему к микрогетерогенным. При этом для большинства концентраций (табл. 1) наблюдается бимодальное распределение частиц по размерам (D_1 и D_2). Близкие результаты получены в CHCl_3 . Изменение размеров агрегатов связано с непрерывной диссоциацией и ассоциацией молекул в растворе.

Таблица 1. Результаты распределения частиц по размерам (D) в CCl_4 для **КРЗ**

Table 1. Results of particle size distribution (D) in CCl_4 for **KR3**

Концентрация ($C_{\text{КРЗ}}$), М	D_1 , нм	D_2 , нм
$1 \cdot 10^{-3}$	270-400 (36%)	2080-3400 (64%)
$0,5 \cdot 10^{-3}$	150-270 (8%); 780-1600 (72%)	5400-8800 (20%)
$0,25 \cdot 10^{-3}$	374-660 (16%)	8000-1000 (84%)
$1 \cdot 10^{-4}$	1076-1480 (92%)	8500-1000 (8%)
$0,5 \cdot 10^{-4}$	200-310 (27%)	7651-10000 (73%)
$0,25 \cdot 10^{-4}$	390-485 (23%)	7990-10000 (77%)
$1 \cdot 10^{-5}$	304-480 (15%)	2300-4000 (85%)

При смене растворителя на DMSO или Me_2CO результат изменяется следующим образом: 22% частиц имеют размер от 64 нм до 110 нм, что значительно меньше, чем размеры частиц в CCl_4 или CHCl_3 . Следовательно, в DMSO или Me_2CO часть агрегатов находятся в наноразмерной области. Очевидно, это связано с природой растворителей, что влияет на ассоциацию и диссоциацию молекул. Как показали исследования, значительное влияние на образование стабильных продуктов, выход, состав и строение в реакциях с **КРЗ**, оказывает природа растворителя [12, 19] (табл. 2).

Таблица 2. Условия синтеза и некоторые характеристики продукта **3**

Table 2. Synthesis conditions and some characteristics of the product **3**

Условия синтеза		Реакция I: продукт 3а	Реакция II: продукты 3б , 3в
соотношение 1:КРЗ		аргон, 8: 1 и 4: 1	аргон, 8: 1 и 4: 1
1 растворяем в		Me_2CO (раствор)	Me_2CO (раствор)
КРЗ растворяем в		Me_2CO (суспензия)	CHCl_3 (раств.)
Время перемешивания и нахождения в реакционной среде		1,5ч и 60ч	1,5ч и 60ч.
Т процесса, °С,		50-54	50-54
Выход, %		40-45	3б – 17 3в – 25.
Условия выделения продукта		Осадок	Осадок Выделен из C_6H_6 при Т ниже 0°С
Т _{пл.} /Т _{разл.} , °С		195/236	195/236 195/236
Цвет		темно-розовый	темно-розовый
Свойства продукта 3	χ ($\text{S} \cdot 10^{-6}/\text{см}$); ЭПР; ЭСП ($\text{MeOH}_{\text{безвод}}$), λ_{max} , нм	20–22 в MeOH (для MeOH : 5–8); диамагнитный; 230–220, 245, 265, 290, 310, 410, 440, 460 ($\pi \rightarrow \pi^*$), ПЗ, (d–d)	

Условия синтеза и выход продукта **3** в Me_2CO (**реакция I**) и в смешанной ($\text{Me}_2\text{CO} + \text{CHCl}_3$) среде (**реакция II**) примерно одинаковы. Однако условия выделения **3** в твердую фазу различаются (табл. 2). Вышеприведенные результаты могут быть использованы при выделении родия из сложных органических промышленных сред.

Результаты, полученные методом рентгеновской дифракции

Для подтверждения образования индивидуального соединения проведено сравнительное исследование соединений **1**, **KP3** и **3** методом рентгеновской дифракции (рис. 2а–2д) [18]. На дифрактограмме **1** в инертной атмосфере (рис. 2б) наблюдаются отчетливые пики с наиболее интенсивными интерференционными пиками в области углов рассеяния 2θ 14° , 17° и $25,5^\circ$. На дифрактограмме соединения **KP3** наиболее интенсивные интерференционные пики наблюдаются в области углов рассеяния 2θ 10° и 15° (рис. 2а, синяя кривая). В угловом диапазоне $18\text{--}30^\circ$ интерференционная картина также достаточно активная с большим числом пиков, но менее интенсивных.

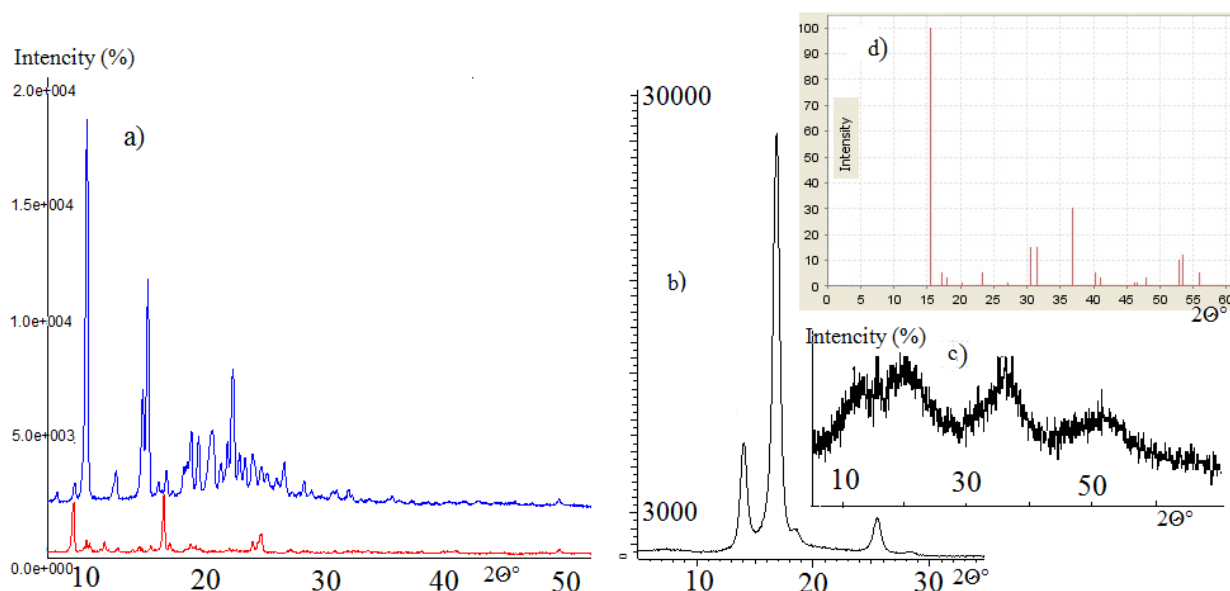


Рис. 2. Экспериментальные дифрактограммы образцов: (а) продукт **3** – красная, соединение **KP3** – синяя; (б) соединения **1** с использованием инертной атмосферы в пленке; (с) соединения **1** в атмосфере воздуха; (д) для RhCl_3 (International Centre for Diffraction/All rights reserved (интенсивные пики – $15,5^\circ$, 30° , 36°). Съемка для **KP3**, **1**, **3** при неподвижных образцах, кривые сдвинуты друг относительно друга по оси интенсивностей для наглядности (ось θ_y – интенсивность в относительных единицах, ось θ_x – угол рассеяния, 2θ , град) [19]

Fig. 2. Experimental diffraction patterns of samples: (a) product **3** – red, compound **KP3** – blue; (b) compound **1** using an inert atmosphere in the film; (c) compound **1** in air; (d) for RhCl_3 (International Centre for Diffraction/ All rights reserved (intense peaks – $15,5^\circ$, 30° , 36°). Shooting for **KP3**, **1**, **3** with stationary samples, the curves are shifted relative to each other along the intensity axis for clarity (θ_y axis – intensity in relative units, θ_x axis – scattering angle, 2θ , deg)

Дифрактограмма продукта **3** (рис. 1а, красная кривая) отличается существенно по числу и положению интерференционных пиков от таковых для чистых компонентов (**1** и **KP3**): наиболее интенсивные интерференционные

пики находятся в области углов рассеяния 2θ 5° и 18° , однако, во всем угловом диапазоне 2θ 4° – 30° наблюдаются малоинтенсивные, но отчетливые пики. На дифрактограммах всех исследованных образцов наблюдаются хорошо выраженные, (хотя и уширенные) рефлексы, характерные для упорядоченных кристаллических структур, в которых реализуется дальний порядок.

Таким образом, механохимическое активирование смеси **КРЗ** и **1** в растворе приводит не только к гомогенному распределению обеих компонент в массе (о чем свидетельствует отсутствие интерференционных пиков, характерных для чистых компонент), но и к образованию нового устойчивого соединения **3**.

Степень окисления ионов родия

Еще одним важным вопросом является степень окисления ионов родия в соединении **3**. Поскольку **КР** имеют протяженную систему π -связей, то они могут осуществлять внутри- и межмолекулярное перераспределение электронной плотности. Из сравнения данных ЭСП соединений **КРЗ** ($\lambda_{\max} \sim 220$ – 241 , 233 , 237 , 241 , 284 , 288 нм) [42], **1** [31] и **3** следует, что полоса поглощения (d–d) переходов в ЭСП продукта **3**, расщепленная на триплет (410 , 440 , 460 нм), характерна для низкоспиновой шестикООрдинационной конфигурации Rh(III) [31] (рис. 3).

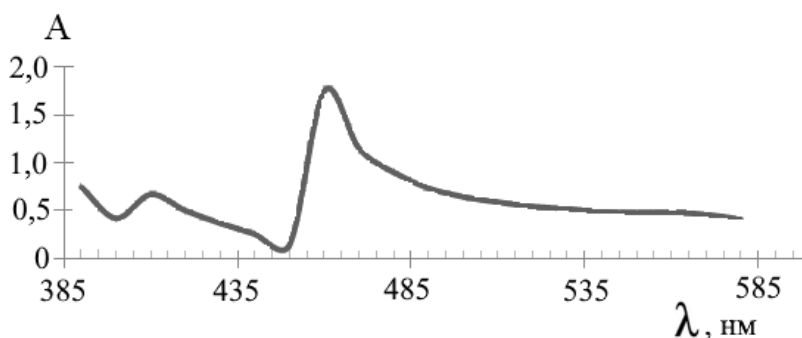


Рис. 3. Электронный спектр поглощения **3** в области 385–585 нм (в MeOH безвод)

Fig. 3. Electronic absorption spectrum **3** in the region 385–585 nm (in MeOH anhydrous)

Результаты по ЭСП для соединения **3** подтверждаются ИКС и СКР в длинноволновой области, представленные ранее подробно в [25]. Частоты связи (Rh–Cl_{term}) в ИКС и СКР в соединении **3** находятся в области, характерной для соединений Rh(III) $\sim$ соответственно 332 и 345 см⁻¹, указывая также на сохранение степени окисления Rh(III). Очевидно, стабильности электронного состояния Rh(III) способствует стерический фактор, создаваемый пространственно объемной и жесткой каликсрезорциновой матрицей. Кроме того, в длинноволновой области ИКС наблюдаются частоты $\nu(\text{Rh}-\text{O})_{\text{O-AR}}$, $\nu(\text{Rh}-\text{O})_{\text{OH}} \sim 555$, 428 см⁻¹. Таким образом, можно заключить, что продукт **3** является диамагнитным соединением, содержащим ионы Rh(III). В координационном полиэдре ионы Rh(III) связаны с хлорид-ионами, с атомами кислорода арильных и гидроксильных групп. Ионы Rh(III) располагаются внешнесферно по отношению к каликсрезорциновой структуре. На данный факт, например,

указывают более низкие $T_{\text{пл.}}/T_{\text{разл.}}$ соединения **3** (195°C/236°C) по сравнению с т.пл. **KP3** (256°C).

Структурная формула продукта **3**

В [25] подробно рассмотрен выбор структурной формулы продукта **3** на основе совокупности физико-химических данных и результатов колебательной спектроскопии, ЯМР¹H-спектроскопии и квантовохимического моделирования. В составе соединения **3** также как и в **KP3** присутствуют все восемь группировок $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, поскольку анализ относительных интенсивностей полос (рис. 4) групп функциональных группировок $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ показал, что соотношение интегральных интенсивностей групп $-\text{OCH}_2-$ к группам $-\text{CH}_2\text{O}-$ и $-\text{OH}$ равно $\sim 2:3$.

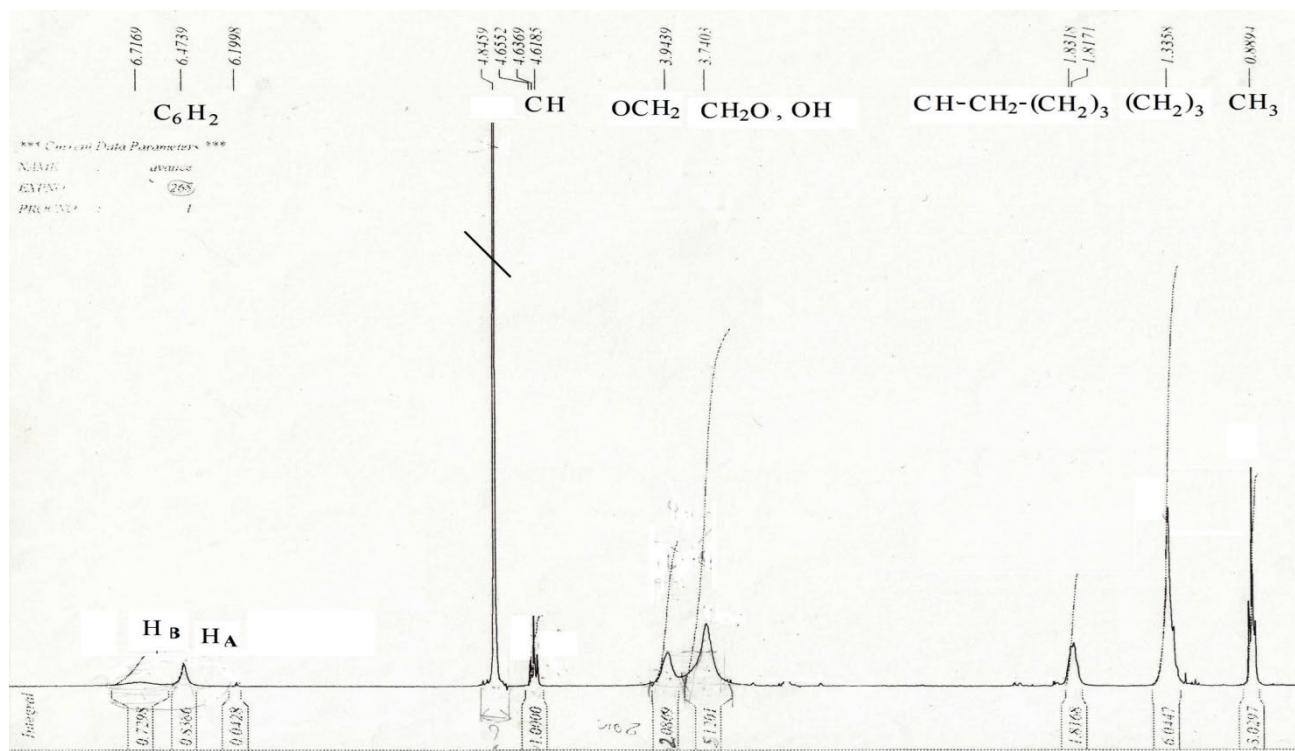


Рис. 4. ЯМР¹H спектр соединения **3** в MeOH_{безвод.}, внешний стандарт – TMS

Fig. 4. ¹H NMR spectrum of compound **3** in MeOH_{anhydrous}, external standard – TMS

В колебательных спектрах соединения **3** присутствуют все полосы поглощения каликсрезорциновой структуры и оксиэтилированных фрагментов (см. *эксп. часть*). При переходе от **KP3** к **3** наблюдаются изменения в характере полос поглощения и частотах колебаний функциональных групп, связанных с арильными кольцами, образующими каликсрезорциновую структуру, например, $\nu(\text{O}-\text{H})$, $\nu(\text{C}_{\text{AR}}-\text{O})$, $\{\nu(\text{CCC})_{\text{AR}}, \nu(\text{C}-\text{C}), \nu(\text{C}_{\text{AR}}-\text{O}), \nu(\text{CH})_{\text{CH}}, \delta(\text{CH})_{\text{AR}}^{\text{пл}}\}$ и т.д., что связано с образованием связей по группам $[-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}]$, введенным в резорциновые фрагменты верхнего обода лиганда.

Совокупность физико-химических результатов свидетельствует в пользу присутствия в структуре соединения **3** связей Rh–O, также межмолекулярных водородных связей (ММВС) и внутримолекулярных водородных связей

(ВМВС). Очевидно, что координационные узлы представлены октаэдрическими мооядерными хлорокомплексами Rh(III) с внешнесферной координацией по отношению к каликсрезорциновой матрице (рис. 1b).

Согласно стереохимическим воззрениям [43], двугранный угол, образуемый ароматической связью C=C, которая находится рядом с кислородом и связью C–O, соединяющейся с ароматическим кольцом, обычно близок к 0° или к 180° , что происходит из-за сопряжения неподеленных электронных пар кислорода с ароматическим циклом. По этой причине ионы родия могут координировать окси- и гидроксиэтильные атомы кислорода лишь соседних резорциновых фрагментов тетрамерной структуры **КРЗ**. Расчет показал [25], что значения двугранных $\angle$ ОССО при связях C–C и C–O во всех четырех фрагментах верхнего обода молекул **КРЗ** и **3** примерно одинаковы и близки к 180° (см. *эксп. часть*), что предполагает и подтверждает координацию к иону родия окси- и гидроксиэтильных атомов кислорода соседних резорциновых фрагментов тетрамера с сохранением конформации «конус». Соединение **3** можно охарактеризовать как хелатный комплекс, который является симметричным тетраядерным диамагнитным родиокавитандом, образуемым дихлородигидроксодиоксоэтильными комплексами Rh(III) (рис. 1b). В то же время продукты взаимодействия **3** с 18CR6 и DB18CR6 в ацетонитриле MeCN, Me₂CO, бутаноле n-C₄H₉OH существуют только в растворе [44]. С увеличением температуры процесса наблюдается образование трудноразделимых многокомпонентных продуктов.

Таким образом, использование макрогетероцикла на каликсрезорциновой основе, содержащего гидроксиоксиэтилированные группы, позволяет:

- выделить устойчивые комплексные соединения родия в твердом виде,
- разрешить вопрос с разрывом эфирных связей,
- использовать **КРЗ** при экстракции родия из сложных технологических растворов.

Функциональные свойства исследованных соединений

Соединения **КРЗ** и **3** обладают важными функциональными свойствами. В [45] показано, что **КРЗ** и **3** являются эффективными бактерицидами при биодеградационной сульфатвосстанавливающей бактерией (СВБ, *Desulfobacter*) в зоне низких концентраций 0,01–0,17 г/л. Бактерицидный эффект составляет 88% и 100% соответственно для соединений **КРЗ** и **3**. Соединения **КРЗ** и **3** могут также рекомендоваться в качестве ингибиторов микробиологической коррозии (биокоррозии), поскольку в концентрации 0,3 г/л эффект ингибирования окисления проявляется на 4–10 сутки и достигает максимума на 9 сутки — соответственно 87% и 92%. Интенсификация роста СВБ *Desulfobacter* наблюдается при концентрациях соединений **КРЗ**, **3** ниже 0,01 г/л и выше 0,17 г/л. Подобная концентрационная зависимость предполагает использование при управлении процессами: ингибирования роста СВБ *Desulfobacter* для безопасности производственных мощностей и качества продукции; интенсификации роста СВБ *Desulfobacter* для безопасности окружающей среды при переработки нефтешламов.

Функциональные супрамолекулярные комплексы родия выделены также в реакциях соединений родия с фосфорилсодержащим каликсрезорцином **KP4** (рис. 5).

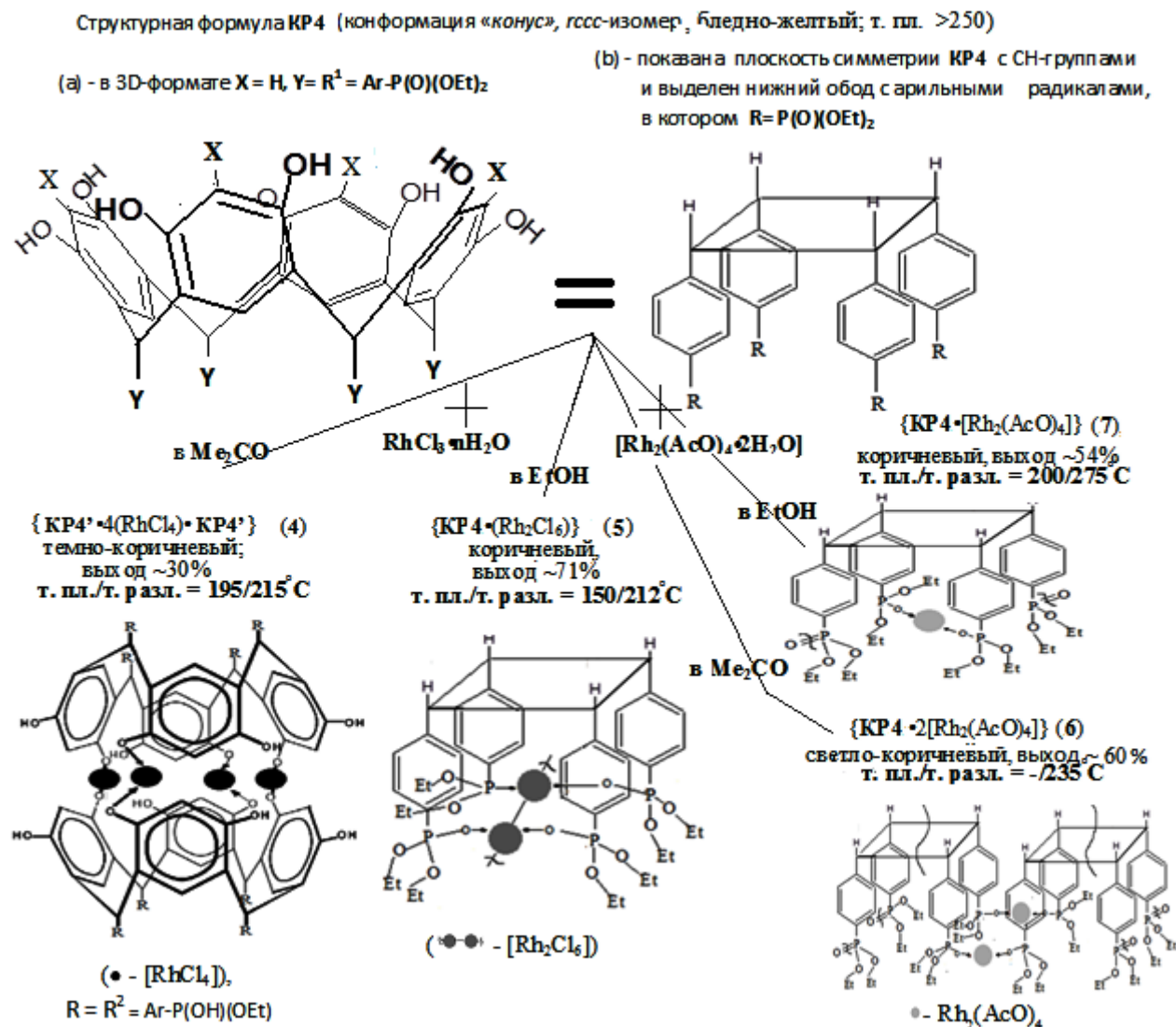


Рис. 5. Схема образования продуктов 4–7 в реакциях соединений 1 и 2 с **KP4** в Me_2CO и $EtOH$; структурные формулы продуктов 4–7 (т.пл/т.разл = $T_{пл}/T_{разл}$)

Fig. 5. Scheme of the formation of products 4–7 in the reactions of compounds 1 and 2 with **KP4** in Me_2CO and $EtOH$; structural formulas of products 4–7 (melting point/decomposition temperature = $T_{melt}/T_{decomp.}$)

В частности, в [19, 21, 26, 28, 30] представлены результаты исследований взаимодействия **KP4** с соединениями 1 и 2. Взаимодействием 1 с **KP4** в Me_2CO и $EtOH$ получены соответственно продукты 4 и 5; реакцией **KP4** в Me_2CO и $EtOH$ получены соответственно продукты 6 и 7. По результатам элементного анализа и данным масс-спектрометрии в продуктах 4 и 5 соотношение **Rh**: **KP4** равно соответственно 4: 2 и 2: 1; в продуктах 6 и 7 — соответственно 4: 1 и 2: 1. Согласно физико-химическим характеристикам комплексы 4–7 имеют соответственно состав $\{KP4' \cdot 4(RhCl_4) \cdot KP4'\}$ (4), $\{KP4 \cdot (Rh_2Cl_6)\}$ (5),

{**КР4**·2[Rh₂(AcO)₄]} (**6**), {**КР4**·[Rh₂(AcO)₄]} (**7**), структурные формулы которых и схемы образования представлены выше на рисунке 5.

Исследования соединений **4–7** на предмет проявления бактерицидной и антиоксидантной активности показали, что продукт **4** проявляет наивысшую бактерицидную активность [45]. Соединения **КР4** и **4** ингибируют рост СВБ *Desulfobacter* в широкой области концентраций 0,02–0,24 г/л и одинаково высокая бактерицидная активность наблюдается для всех концентраций данного интервала (до 97%). Интенсификация роста СВБ *Desulfobacter* в присутствии **КР4** и **4** происходит при концентрациях ниже 0,02 г/л и выше 0,24 г/л, что является актуальным при очистке от нефтяных загрязнений. Антиоксидантные свойства соединения **4** в концентрации 0,24 г/л положительные, но неравномерные и крайне низкие при рассмотрении 12-дневного цикла роста СВБ. При рассмотрении 12-дневного цикла роста СВБ для соединения **КР4** наблюдаются промежутки с отрицательным эффектом окисления. Очевидно, соединения **4** и **КР4** как антиоксиданты использовать нежелательно.

Высокая бактерицидная активность соединения **4**, как мы полагаем, связана с рядом факторов. Отличие **4** от соединений **5–7** состоит в том, что фосфорильная связь в нем не сохраняется. Этому способствует ряд факторов. Во-первых, фосфорильная связь является хорошим акцептором протонов [46], при этом источником протонов, очевидно, служит соединение **1**, являющееся протонной кислотой с составом (H₃O)⁺[Rh_nCl_{3n+3} H₂O] [47–48]. Принимая во внимание вышеперечисленные литературные данные, можно утверждать, что в условиях повышенной концентрации протонов конечным продуктом кислотного гидролиза групп [–P(O)(OEt)₂] в **КР4** являются [–P(O)(OH)(OEt)] группы, образующиеся в результате кислотного гидролиза фосфонатов (рис. 6).

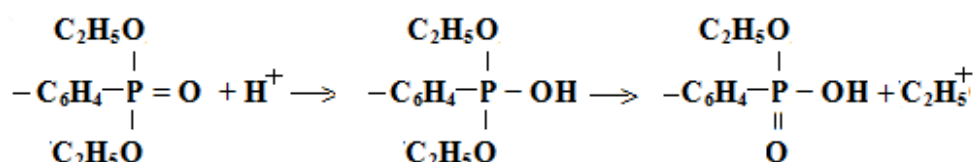


Рис. 6. Схема кислотного гидролиза групп [–P(O)(OEt)₂] в **КР4** и образование **КР4'** с группами [–P(O)(OH)(OEt)] (на рисунке Et представлен как C₂H₅)

Fig. 6. Scheme of acid hydrolysis of [–P(O)(OEt)₂] groups in **КР4** and formation of **КР4'** with [–P(O)(OH)(OEt)] groups (in the figure, Et is represented as C₂H₅)

Группы [–P(O)(OH)(OEt)] более склонны к образованию водородных связей и плохо стабилизируют Rh(III), что исключает возможность связывания родия с кислородом фосфорильной группы [46]. Немаловажное значение играют свойства растворителя. Поскольку образование разных по составу и строению продуктов в Me₂CO и EtOH при взаимодействии с протонной кислотой **3**, связано с тем, что в Me₂CO **КР4** образует агрегаты с молекулами растворителя. В EtOH молекулы **КР4** ассоциируются между собой [13].

В спектрах ЯМР³¹P **4** наблюдается сигнал резонанса ³¹P (22,7 м.д.), характерный для групп P(O)(OH)(OEt), что подтверждает отсутствие связи по группе P=O (табл. 3) [49–50]. Небольшой слабopольный сдвиг (+1,72 м.д.)

связан с изменением в экранировании ядер атомов фосфора вследствие образования ММВС или ВМВС.

Таблица 3. Характеристические частоты в ИК спектрах для соединений 4–7, КР4

Table 3. Characteristic frequencies in the IR spectra for compounds 4–7, КР4

Отнесение	Соединения				
	КР4	4	5	6	7
$\nu(\text{O-H})_{\text{rez}}$, $\nu(\text{CH})_{\text{CH}_3}$, $\nu(\text{CH})_{\text{CH}_2}$, $\nu(\text{CH})_{\text{CH}}$	3633, 3512, 3329, 3188, 2923, 2854	3422, 2985	3603, 3180	3196.	3196.
$\nu(\text{Ar})$	1618, 1601, 1503	1604, 1500	1602, 1500	-	-
$\nu(\text{Ar}) + \nu_{\text{as}}(\text{COO})$	-	-	-	1602, 1593, 1511, 1558	1602, 1593, 1511, 1576
$\delta(\text{CH})_{\text{CH}}$, $\nu(\text{P-Ar})$ + $\nu(\text{CH})_{\text{CH}_3}$.	1403, 1335, 1290.	1435, 1335, 1292.	1403, 1300.	-	-
$\delta(\text{CH})_{\text{CH}}$, $\nu(\text{P-Ar})$ + $\nu(\text{CH})_{\text{CH}_3}$ + $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$.				1407, 1293, 1455	1407, 1293, 1420.
$\nu(\text{P=O})$	1209	1210	1217	1215	1215.
$\nu(\text{P-O-Et})$ + $\delta(\text{Ar(P)})$, $\nu(\text{Ar})$ + $\nu(\text{CH})_{\text{CH}}$, $\nu(\text{C}_{\text{AR}}\text{O})$, $\nu(\text{CC})$, $\nu(\text{CH})_{\text{Ar}}$	1176, 1157, 1132.	1174, 1157, 1130	1163, 1157, 1131	1162, 1157, 1130	1162, 1157, 1130
$\delta[\text{Ar(P)}]$ + $\delta(\text{Ar})$, $\nu(\text{CC})$, $\nu(\text{CH})_{\text{CH}}$, $\nu(\text{C}_{\text{AR}}\text{O})$, $\nu(\text{CCC})_{\text{AR}}$, $\nu(\text{CCO})_{\text{AR}}$	1110, 1083, 1040, 1016, 998, 961, 926	1096, 1050, 1019, 975	1080, 1040, 1019, 973	1095, 1049, 1018, 975	1095, 1049, 1018, 975
$\delta(\text{Ar})$, $\nu(\text{COC})$, $\nu(\text{CC})$, $\nu(\text{CH})_{\text{Ar}}$	844.	845.	847	844	844
$\nu(\text{P-C}_{\text{AR}})$ + $\delta(\text{Ar})$	804, 777, 693	795, 769, 680	770	795, 767, 721, 693	795, 767, 721, 693
$\delta(\text{CCC})_{\text{AR}}$, $\delta(\text{CCO})_{\text{AR}}$, $\delta(\text{PC}_{\text{AR}}) + (\text{ArPO}) +$ $\delta(\text{CPO})$.	635, 603, 560, 538, 476	-	570, 476	634, 603, 564, 476	634, 603, 564, 476
$\delta(\text{CCC})_{\text{AR}}$, $\delta(\text{CCO})_{\text{AR}}$, $\delta(\text{PC}_{\text{AR}}) + (\text{ArPO}) +$ $\delta(\text{CPO})$, $\nu(\text{Rh-O}_{\text{REZ}})$		568(557), 474, 595(599)			
$\nu(\text{Rh-O}_{\text{P=O}})$			420	440	440
$\nu(\text{Rh-Cl}_{\text{term}})$; $\nu(\text{Rh-}\mu\text{-Cl})$		336	364, 332; 292, 275		
$\nu_{\text{s}}(\text{Rh-O})$ / $\nu_{\text{as}}(\text{Rh-O})$; СКР: $\nu(\text{Rh-Rh})$				348/358, 372 СКР: 318, 349	348/358, 382 СКР: 316, 349

В ИКС соединения 4 связи ионов родия с группой (P=O) отсутствуют, что подтверждают близкие значения частот $\nu(\text{P=O})$ соединений КР4 и 4, а также ряд частот функциональных групп, например, $\nu(\text{P-O-Et})$, $\nu(\text{P-Ar})$ (табл. 3). Характеристические частоты соединений 1–2 представлены в экспериментальной части статьи.

Изменения в ИКС для области $\nu(\text{OH})_{\text{rez}}$ в соединении **4** указывает на координацию ионов родия по кислороду резорцинольных групп. Частоты $\nu(\text{OH})_{\text{rez}}$ для **КР4** наблюдаются широким мультиплетом, указывая на наличие ММВС, ВМВС и на свободные ОН-группы. В ИКС **4** наблюдается одна интенсивная полоса поглощения $\nu(\text{OH})_{\text{rez}}$; в области ниже 600 см^{-1} наблюдаются частоты $\nu(\text{Rh}-\text{O}_{\text{rez}})$ и $\nu(\text{Rh}-\text{Cl}_{\text{term}})$, высокая интенсивность последних подтверждает внешнесферный характер хлорокомплексов Rh(III) (табл. 3).

По результатам ЭПР соединение **4** является системой с неспаренным электроном. Сигнал в спектре ЭПР ($g_{\perp} 2,006$, $g_{\parallel} = 1,974$, $\langle g \rangle \approx 2,000$) отнесен согласно виду и значениям g-факторов к фрагментам с резорцид-радикалом $(\text{Rez}^{\bullet})^--(\text{Rh}^{\text{III}})$. При этом для свободного **КР** фрагменты вида $(\text{Rez}^{\bullet})^-$ имеют $\langle g \rangle = 2,0038$ [51]. Согласно значениям g-факторов в соединении **4** основным состоянием Rh^{III} является d_{z^2} , что предполагает искажение координационного полиэдра в аксиальной плоскости. В аксиальной плоскости находятся объемные частицы в виде лиганда **КР4'** с группами $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})(\text{OEt})$, создающего сильное кристаллическое поле, о чем свидетельствует низкое значение СТС (35 Э); в экваториальной плоскости – хлорид-лиганды [52]. Подобного вида спектры ЭПР ($g_{\perp} \approx 2$, $g_{\parallel} < 2$) фиксируются и в других комплексах Rh(III), например в [53]. Присутствие анион-радикала подтверждено сравнением ЭСП растворов **4** с модельными системами вида $\{\text{M}-\text{O}^--\text{Ar}\}$ или $\{\text{M}-\text{O}^{\bullet}-\text{Ar}\}$ (табл.4) [31, 53, 51].

Таблица 4. Характеристики соединений **4–7, КР4** по данным электронной спектроскопии

Table 4. Characteristics of compounds **4–7, КР4** according to electron spectroscopy data

№	ЭСП: λ_{max} (нм), в DMSO, MeOH; $l=1 \text{ см}$; $\nu_{\text{кюв.}}=3 \text{ мл}$; $C=10^{-3}-10^{-4} \text{ М}$, где тетр. – тетрамер; d-d – (d-d) переход; ПЗ – перенос заряда; rez-резорцин
КР4	221, 233, 237, 241, 266, 284, 288, 300, 312 ($\pi \rightarrow \pi^*$, тетр.), где тетр. – тетрамер
4	245, 260–280 ($\pi \rightarrow \pi^*$, тетр.); 330, 390 [$d(\text{Rh}^{\text{III}}) \rightarrow \pi^*(\text{rez})$]; 470 [$\pi(\text{O}, \text{rez}) \rightarrow d(\text{Rh}^{\text{III}})$];
5	230, 285 ($\pi \rightarrow \pi^*$, тетр.); 380, 400, 500 (ПЗ, d-d),
6	230-260, 285 ($\pi \rightarrow \pi^*$, тетр.); 430 [$\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{Rh}-\text{O})$]; 560 [$\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{Rh}_2)$],
7	230-260, 290 ($\pi \rightarrow \pi^*$, тетр.); 420 [$\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \delta^*(\text{Rh}-\text{O})$]; 550 [$\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{Rh}_2)$];

Отметим, что в парамагнитных комплексах Rh(II) $\langle g \rangle = 2,2$ и более [54, 52]. При этом для катион-радикальных кластеров в виде систем $(\text{Rh}_2)^{\text{V}}$ [$\sigma^2 \pi^4 \delta^2 \pi^* \delta^*$] или $(\text{Rh}_2)^{\text{I}}$ [$\sigma^2 \pi^4 \delta^2 \delta^* \pi^*$] [55], имеющих аксиальную симметрию, значения $g_{\perp}$ и $g_{\parallel}$ также иные. Например, для $(\text{Rh}_2)^{\text{V}}$ – $2,05 \leq g_{\perp} \leq 2,09$, $1,91 \leq g_{\parallel} \leq 1,98$ и для $(\text{Rh}_2)^{\text{I}}$ – $0,6 \leq g_{\perp} \leq 1,87$, $3,38 \leq g_{\parallel} \leq 4,00$ [56–58].

Соединения **5, 6, 7** относятся к устойчивым диамагнитным соединениям неионного типа, в спектрах ЯМР³¹P которых наблюдается один сигнал резонанса ³¹P: соответственно $\delta_{\text{P}} = 18,32, 18,02, 18,9$ м.д. Сильнопольные $\Delta\delta_{\text{P}}$ соответственно для **5, 6, 7** (–2,66; –2,96; –2,08) по сравнению с **КР4** ($\delta_{\text{P}}=20,98$ м.д) указывают на изменения в экранировании ядер фосфора с образованием связей P–O→Rh одного типа для всех атомов P макроциклов и симметричное строение продуктов, что подтверждается в ИКС нерасщепленной интенсивной

полосой поглощения $\nu(\text{P}=\text{O})$ (табл. 3 *см. ранее*). При этом, в ИКС соединений **5–7** изменяются частоты валентных колебаний фосфорильной группы, а также ее окружения $\nu(\text{P}=\text{O})$, $\nu(\text{POEt})$, $\nu(\text{ArP})$ (табл. 3) [49]. Частоты $\nu(\text{OH})_{\text{rez}}$ претерпевает незначительные изменения, связанные только с перестройкой системы ММВС и ВМВС и появляются частоты, указывающие на присутствие свободных гидроксигрупп.

Координация к ионам родия по аксиальной оси разных фрагментов лиганда в **6–7** вызывает разницу в значениях частот $\nu_{\text{as}}(\text{Rh}-\text{O})$. Фрагменты $[\text{AcO}]$ сохраняются. На связи Rh-Rh указывают линии средней интенсивности в СКР в области $300\text{--}100\text{ см}^{-1}$, которые по экспериментальным и расчетным данным находятся в этом интервале волновых чисел для одинарной связи в кластерах $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]$ [55, 59] (табл. 3 *см. ранее*). На сохранение кластеров $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$ указывают также результаты ЭСП (табл. 4 *см. ранее*) [55, 59, 60].

Для **5** в ЭСП наблюдаются λ_{max} , которые соответствуют электронным переходам в пределах параметра расщепления d-уровня октаэдрических комплексов Rh^{III} (табл. 4 *см. ранее*) [31].

Таким образом, в соединении **5** полимерная цепь хлорокомплексов родия связывается с каликсрезорциновой матрицей через кислород фосфорильных групп с образованием разветвленной структуры (рис. 5 *см. ранее*). Структурные единицы соединения **4** формируются в виде капсул. Поэтому температура плавления **4** (195°C) выше, чем у **5** (150°C). В соединении **7** образуются межмолекулярные и внутримолекулярные связи между группой $\text{P}=\text{O}$ и $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$, поэтому между температурами плавления (200°C) и разложения (275°C) наблюдается разрыв. При этом **6** плавится с разложением (235°C), что объясняется образованием только межмолекулярных связей между группами $\text{P}=\text{O}$ и $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$.

Отметим, что капсульное строение комплекса **4**, образуемого в Me_2CO , также может быть использовано при выделении родия из сложных технологических растворов.

Процессы сохранения связи по фосфорильной группе

Следует рассмотреть процессы сохранения связи по фосфорильной группе в реакциях, где в качестве исходного соединения выступает комплекс **2**. Соединение **2** является биядерным нейтральным комплексом, в котором чаще наблюдается замещение молекул воды по аксиальной оси с сохранением кластера $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$ [55].

Так, в реакциях соединений **2** и **КР4** как в EtOH , так и в Me_2CO , происходит именно комплексообразование по аксиальной оси с замещением молекул воды и сохранением связи Rh–Rh. Аналогичные процессы протекают, например, и при взаимодействии **2** с дибензо-краун-эфирами (ДБКЭ) с введенными в симметрично расположенные фениленовые группы различных экзоциклических фрагментов (диэтоксифосфорил-, нитро-, аминогрупп) (рис. 7) [22, 29]: происходит замещение молекул воды с образованием связей по вышеперечисленным донорным группам.

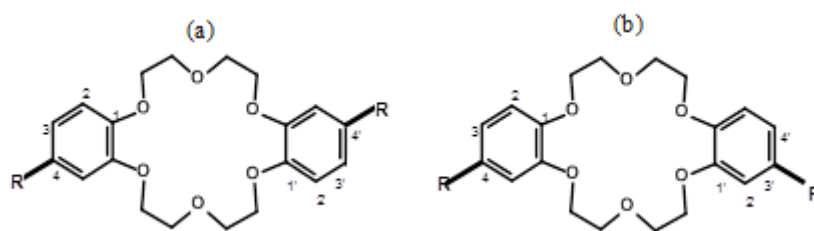
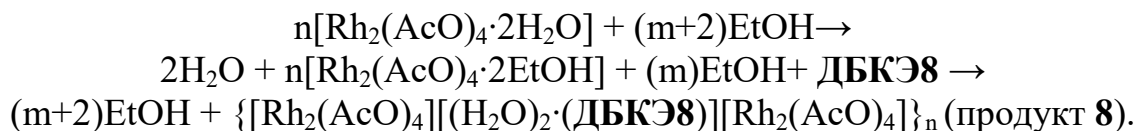


Рис. 7. Структурные формулы ДБКЭ с различными экзоциклическими фрагментами: (а) *trans*-ДБКЭ8 {R=P(O)(OEt)₂}; (б) *cis*-ДБКЭ9 {R = NO₂}; (в) *cis*-ДБКЭ10 {R = NH₂}

Fig. 1. Structural formulas of DBCE with various exocyclic fragments: (a) *trans*-ДБКЭ8 {R=P(O)(OEt)₂}; (b) *cis*-ДБКЭ9 {R = NO₂}; (в) *cis*-ДБКЭ10 {R = NH₂}

В результате реакций наблюдается дифференцирование донорных центров по степени жесткости/мягкости. При этом для взаимодействия **2** с функционализированными ДБКЭ и выделения продуктов в твердом виде определяющую роль играет соотношение реагентов и свойства растворителя.

В частности, при взаимодействии **2**: ДБКЭ8=2: 1 в EtOH с выходом 47% образуется комплекс **8** голубого цвета с т.пл./т.разл. 200/210 °C по схеме:



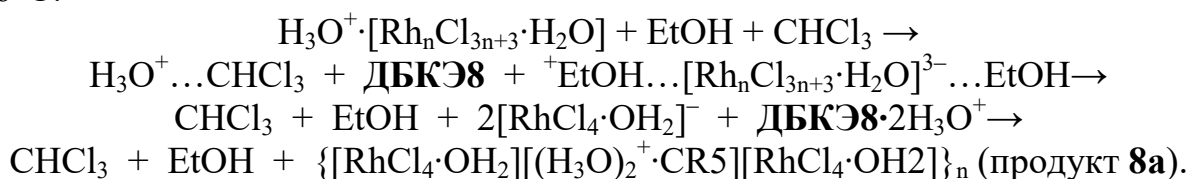
Комплекс **8** нейтрального типа ($\chi = 5,35 \mu\text{S}$, для – Me₂CO–4,7 μS) и его выход составляет 47% [22]. В реакциях соединения **2** с *cis*-ДБКЭ9 и *cis*-ДБКЭ10 в твердую фазу выделяются соответственно продукты **9** и **10** (*cis*-ДБКЭ9, *cis*-ДБКЭ10 = CR) по схеме:



Продукты **9** и **10** соответственно сине-голубого ($T_{\text{пл}} = 270^\circ\text{C}$) и красно-фиолетового ($T_{\text{пл}} = 237^\circ\text{C}$) цветов образуются с выходом ~ 35% и 30% соответственно. Отличием соединений **9–10** от **8** является отсутствие молекул воды в полости краун-кольца, на, что указывают результаты элементного анализа. Отсутствие молекул воды объясняется тем, что очевидно при операциях, связанных с определением элементного состава, аддукт пересольватируется либо молекулы воды испаряются. Однако ИКС указывают на присутствие молекул воды. Этот факт объясняется тем, что после замещения молекул воды в **2** на молекулы EtOH при синтезе, молекулы воды не входят в полость краун-кольца, а смешиваясь с молекулами EtOH, обволакивают внешнесферно оболочку CR как межкристаллитные слои и образуют клатраты [29], что не противоречит литературным данным [61–63].

При этом наличие (P–C) связей в молекулах краун-эфиров затрудняет окислительную деструкцию макроцикла при повышении температуры и позволяет выделить устойчивые твердые комплексы при взаимодействии соединения **1** с ДБКЭ8. Этанольная среда подавляет гидролиз соединения **3**. При взаимодействии **3**: ДБКЭ8 = 1: 2 в среде EtOH+CHCl₃ с выходом 43,5% по схеме, в которой соединение **3** записано как (H₃O)⁺·[Rh_nCl_{3n+3}·H₂O], образуется

темно-коричневый ионный продукт **8a** ($\chi = 52\mu\text{S}$; для Me_2CO – $\chi = 4,7\mu\text{S}$) с $T_{\text{пл}} = 226^\circ\text{C}$:



Ряд физико-химических характеристик продуктов **8**, **8a**, **9**, **10**, доказывающих состав и строение, представлен в экспериментальной части статьи.

Возвращаясь к реакциям с **КР** следует отметить, что соединение **2** при взаимодействии с аминифункционизированными **КР11–КР13** также образует продукты, в которых наблюдается замещение молекул воды по аксиальной оси с сохранением кластера $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$ [20, 27, 28] (рис. 8).

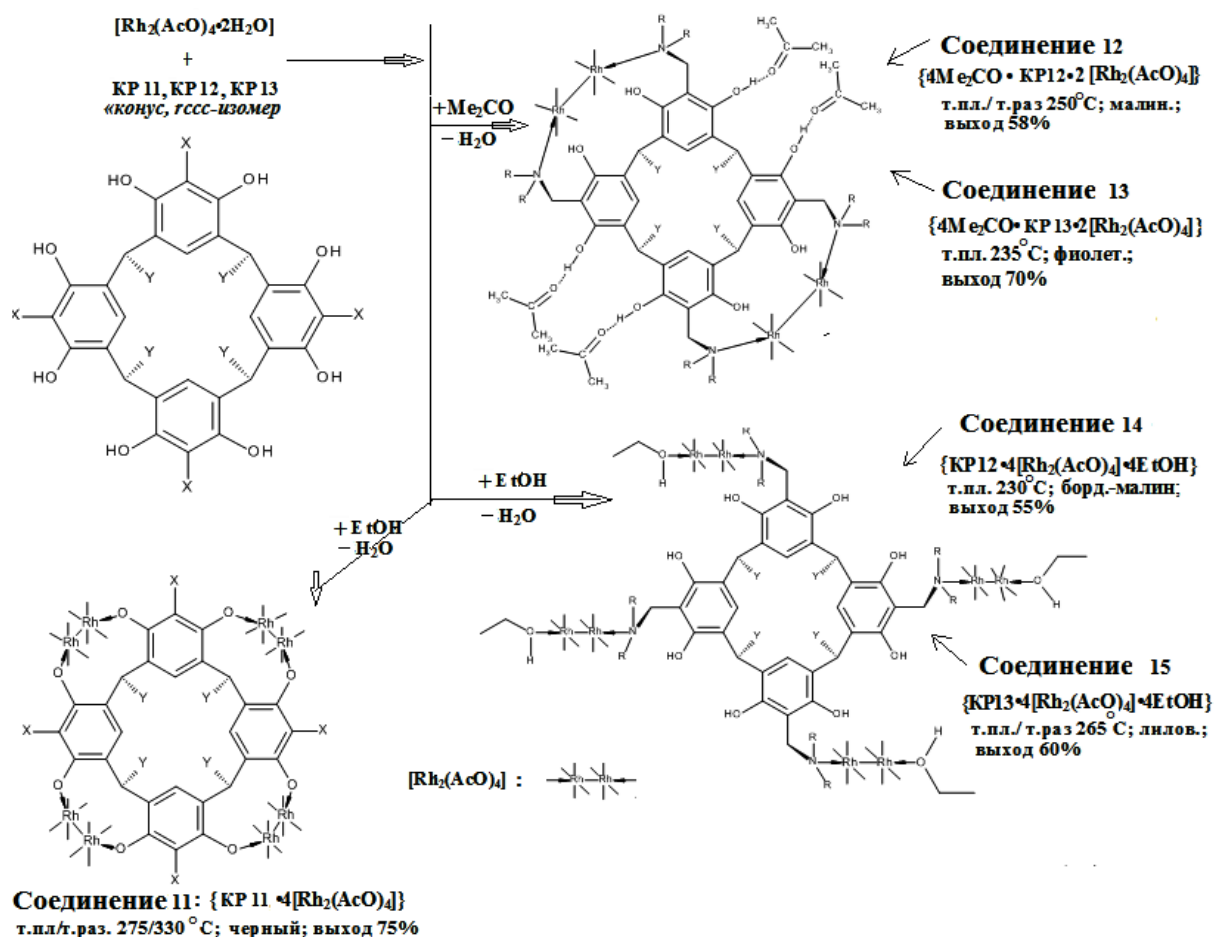


Рис. 8. Схема образования продуктов в реакциях соединения **2** с **КР11–КР13** в Me_2CO и EtOH и структурные формулы продуктов **11–15**: **КР11** (фиолет., $T_{\text{пл}} = 211^\circ\text{C}$): $\text{X} = \text{H}$, $\text{Y} = \text{R}^4 = \text{Ar}-\text{NMe}_2$; **КР12** (красно-оранж., $T_{\text{пл}} = 225^\circ\text{C}$): $\text{X} = \text{R}^5 = \text{CH}_2-\text{NMe}_2$; **КР13** (оранж., $T_{\text{пл}} = 230^\circ\text{C}$): $\text{X} = \text{R}^6 = \text{CH}_2-\text{NEt}_2$. В **КР12** и **КР13** – $\text{Y} = \text{Ar}$ или $\text{Y} = \text{Ar}-\text{Me}$

Fig. 8. Scheme of the formation of products in the reactions of compound **2** with **KR11–KR13** in Me_2CO and EtOH and structural formulas of products **11–15**. **KR11** (violet, $T_{\text{melt}} = 211^\circ\text{C}$): $\text{X} = \text{H}$, $\text{Y} = \text{R}^4 = \text{Ar}-\text{NMe}_2$; **KR12** (red-orange, $T_{\text{melt}} = 225^\circ\text{C}$): $\text{X} = \text{R}^5 = \text{CH}_2-\text{NMe}_2$; **KR13** (orange, $T_{\text{melt}} = 230^\circ\text{C}$): $\text{X} = \text{R}^6 = \text{CH}_2-\text{NEt}_2$. In **KR12** and **KR13** – $\text{Y} = \text{Ar}$ or $\text{Y} = \text{Ar}-\text{Me}$

При этом, наличие различных донорных центров (аминогруппы, гидроксигруппы, π -электронная полость), а также конкуренция между ионами родия и молекулами растворителя приводит к дифференцированному комплексообразованию с формированием разных по составу и строению комплексов с одинаковыми лигандами: в Me_2CO – комплексы **12**, **13** и в EtOH – комплексы **14**, **15**.

Длина аминоалкильного радикала в **КР** на состав продуктов не влияет. В частности, с **КР12** и **КР13** в Me_2CO образуются продукты близкого состава (**12**, **13**), так и в EtOH с **КР12** и **КР13** образуются продукты близкого состава (**14**, **15**). Однако немаловажное значение имеет расположение аминофрагментов относительно плоскости молекулы лиганда. Так, реакция соединения **2** с **КР11**, имеющим аминорадикалы по нижнему ободу молекулы, только в EtOH приводит к образованию твердого продукта **11**. Причиной является способность к структурированию **КР** в Me_2CO с образованием гетеромолекулярных ассоциатов и при этом, очевидно, происходят разные процессы, например, образование агрегатов или ассоциатов разнообразного состава с включением неподеленной электронной пары атома азота либо с атомами водорода [64–67].

Взаимодействие соединения **1** с аминоксодержащими **КР** рассмотрено на примере **КР12**. В Me_2CO выделен продукт **16** (рис. 9 см. далее) [24].

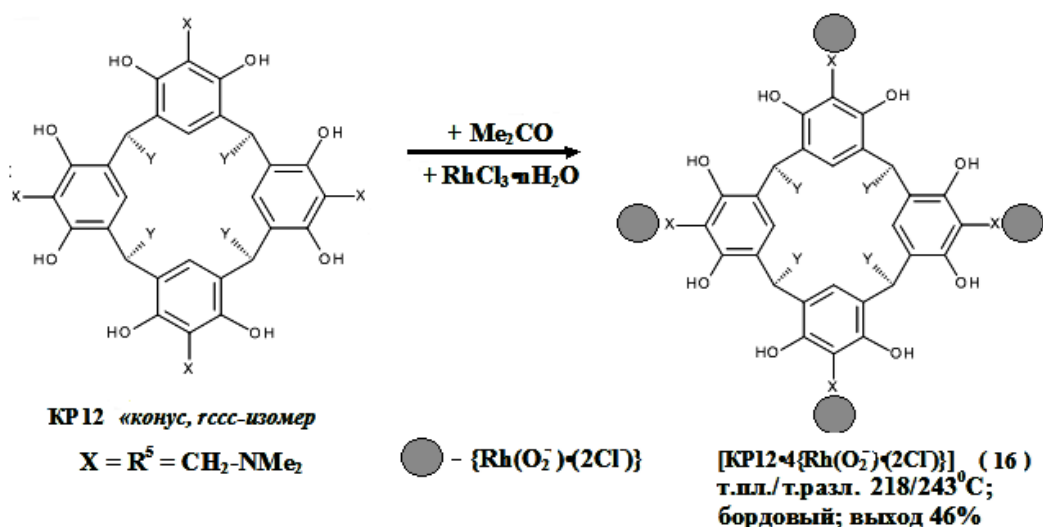
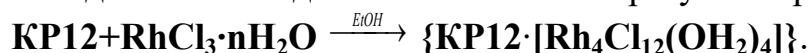


Рис. 9. Схема образования продукта **16**.

Fig. 9. Scheme of the formation of products **16**.

В EtOH при взаимодействии соединений **КР12** и **1** образуется продукт **17** [23]:



Результаты квантовохимических расчетов

Согласно квантовохимическим расчетам максимально протонированная форма **КР12** в **17** термодинамически выгодна (–225,94 кДж/моль) и протонированные диметиламиногруппы **КР12** стабилизируют аквахлорокомплексы Rh(III) за счет совокупности электростатических взаимодействий с долей ковалентной и водородной составляющих связи [23]. Образуемый ансамбль представляет металлокавитанд или родиокавитанд (рис. 10), в котором длины

связей $r(\text{Rh}-\text{N}) = 3,775 \div 3,844 \text{ \AA}$, $r(\text{Cl1}-\text{N}) = 3,727 \div 3,769 \text{ \AA}$, $r(\text{Cl2}-\text{N}) = 3,041 \div 3,078 \text{ \AA}$ равнозначны. Поэтому атомы родия и хлора равноудалены от протонированного атома азота [68–70].

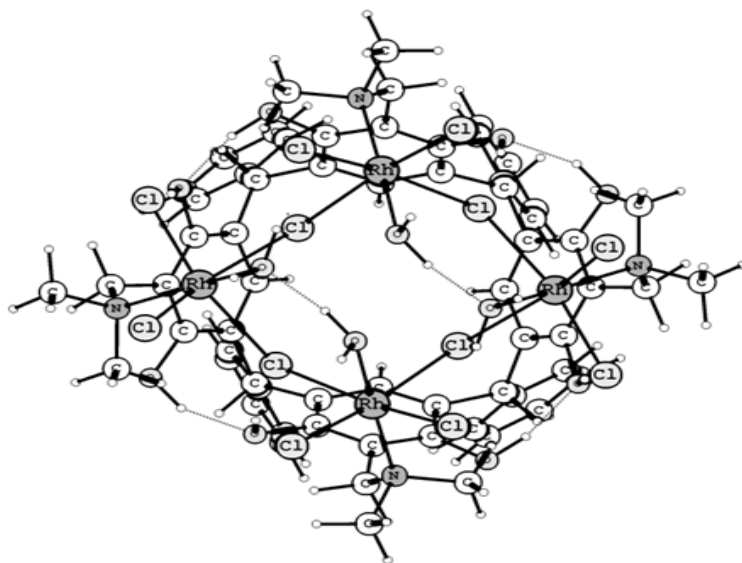


Рис. 10. Оптимизированная структура комплекса **17** (по данным физико-химических методов исследования и квантовохимических расчетов: вид сверху, непротонированная форма) [23].

Fig. 10. Optimized structure of complex **17** (according to physicochemical research methods and quantum chemical calculations: top view, unprotonated form) [23].

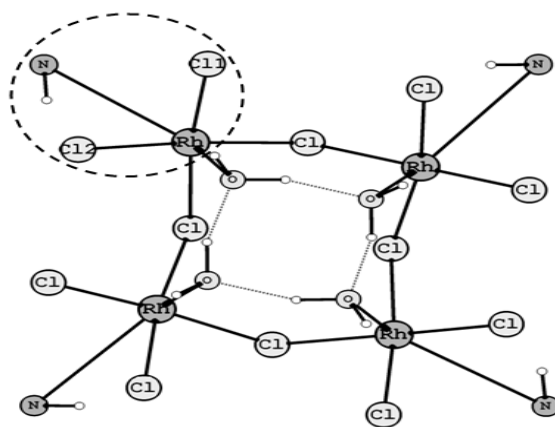


Рис. 11. Фрагмент родийсодержащей оптимизированной структуры максимально протонированного (четырёхпротонированного) комплекса **17** (вид сверху) [23].

Fig. 11. A fragment of rhodium-containing optimized structure of the maximally protonated (four protonated) complex **17** (top view) [23]

Фрагмент родийсодержащей структуры, входящей в состав комплекса **17** в термодинамически стабильной четырёхпротонированной форме комплекса представлен также на рисунке 11. Данные РСТА соединений, близких по строению с **17**, согласуются с полученными для **17** данными по длинам связей $r(\text{Cl2}-\text{H}) = 2,050 \div 2,106 \text{ \AA}$ и валентным углом $\angle(\text{Cl2}-\text{H}-\text{N}) = 153,1 \div 157,5^\circ$ [71–73]. Ряд физико-химических характеристик продуктов **11–17**, доказывающих

состав и строение, представлен в экспериментальной части статьи и ниже в таблице 5.

Таблица 5. Характеристические частоты в ИК спектрах для соединений **11–17, КР11–КР13**

Table 5. Characteristic frequencies in the IR spectra for compounds **11–17, КР11–КР13**

ИКС, см ⁻¹	$\nu(\text{OH})_{\text{REZ}};$ $\nu(\text{Ar})$	$\nu_{\text{as}}(\text{CCO}),$ $\nu_{\text{s}}(\text{CCO})$ $/\nu(\text{CN}),$	$\nu(\text{Ar}), \nu(\text{CH})_{\text{CH}},$ $\nu(\text{C}_{\text{Ar}}\text{O}), \delta(\text{CH})_{\text{Ar}},$ $\nu(\text{CC})/$ $\delta(\text{CH})_{\text{Ar}}^{\text{непл}}, \nu(\text{Ar}),$ $\nu(\text{COC}), \nu(\text{CC})$	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3) + \delta_{\text{as}}(\text{CH}_2);$ $\delta(\text{CH}); \delta_{\text{s}}(\text{CH}_3) +$ $\omega(\text{CH}_2), \tau(\text{CH}_2) +$ $\delta(\text{CH}) + \nu(\text{C}-\text{O})$	$[\delta(\text{CCC})_{\text{Ar}},$ $\delta(\text{CCO})_{\text{Ar}} +$ $+ \text{rot}(\text{Ar})]/$ $\delta(\text{OCO})_{\text{Ac}};$
КР11	3581, 3222; 1601, 1505	- /1212, 1090.	1181, 1157, 1143/846.	1456; 1420; 1377, 1350; 1300, 1282.	632, 601, 551, 532.
11	3442–3580 1589, 1520	1548, 1417/ 1212, 1089	1180, 1165, 1142/812	1435, 1417, 1250	628, 560/ 700
КР12	3200–3600; 1608, 1582, 1505	- /1212, 1090	1181, 1157, 1143/846	1464; 1420; 1376, 1350; 1300, 1288.	632, 601, 551
12	3220–3320 _ш , 3450–3550 _{сл} ; 1589, 1520	1548, 1417/ 1190	1181, 1157, 1143/846	1435, 1417, 1250	601, 551/ 704
14	3442, 3450–3580; 1589, 1520	1548, 1417/ 1229, 1089	1180, 1165, 1142/ 812	1435, 1417, 1250	628, 560/ 700
16	3428; 1601, 1551, 1493	/1126, 1190; $\nu(\text{O}-\text{O}):$ 1027	1186, 1163, 1140 / 825	1471, 1410; 1384, 1338; 1288, 1248	/553
17	3290, 3380, 3430, 3510; 1601, 1520	/1220, 1090	1181, 1167, 1143/ 846	1452, 1410; 1380, 1338; 1286, 1250	/632, 560
КР13	3250–3600; 1608, 1582, 1505	-/1192, 948	1185, 1162, 1143 / 846	1464; 1420; 1377, 1348; 1304, 1285.	632, 600, 556, 530
13	3200–3300 _ш , 3450–3580 _{сл} ; 1589, 1520	1518, 1377/ 948	1186, 1163, 1140/847	1435, 1417, 1250	601, 551/ 704
15	3390, 3450, 3450–3580; 1591, 1515	1545, 1419/ 1232, 947	1186, 1160, 1140/825	1435, 1417, 1250	622, 565/ 706

Функциональные свойства комплекса **16**

Подробнее рассмотрим комплекс **16**, поскольку среди продуктов **12, 14, 16–17**, синтезированных на основе **КР12**, комплекс **16** обладает наиболее эффективной каталитической, а также бактерицидной и антиоксидантной активностями [15, 45] (рис. 9). В частности, каталитические свойства соединения **16** исследованы [15] при изучении кинетики гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты в однородных и смешанных средах (диоксан, тетрагидрофуран, диметилформамид и формамид: диоксан в

соотношении 10: 90, 20: 80, 30: 70 об.%) в широком интервале температур (40–90 °C). Установлено, что соединение **16** является катализатором дегидрирования. Найдены оптимальные условия его применения: температура 60°C, концентрация $2,5 \cdot 10^{-4}$ М, состав среды – формамид: диоксан = 20: 80 об. %. Каталитическая активность **16** на порядок выше по сравнению с изученными ранее соединениями родия, например, в [73]. Установлено [15], что реакция протекает по уравнению псевдопервого порядка и имеет первый порядок по одному координационному центру катализатора. В начале каталитического цикла при переходе катализатора в раствор происходит быстрое замещение пероксид-иона молекулой растворителя и далее присоединение формиат-иона с уходом хлорид-иона.

КР12 и **16** также рекомендованы в качестве эффективных бактерицидов в зоне низких концентраций 0,01–0,09 г/л при биодegradации нефти и бактерицидная активность при концентрации 0,1 г/л составляет соответственно 94% и 100%. **КР12** и **16** интенсифицируют рост СВБ *Desulfobacter* при концентрациях ниже 0,01 г/л и выше 0,09 г/л. **КР12** и **16** рекомендованы в качестве эффективных ингибиторов биокоррозии при концентрации 0,1 г/л. Однако эффект ингибирования окисления неравномерный, но положительный в течение 12-дневного цикла роста СВБ [39].

Мы полагаем, что эффективные функциональные свойства соединения **16** связаны с его парамагнитными свойствами (рис. 12а).

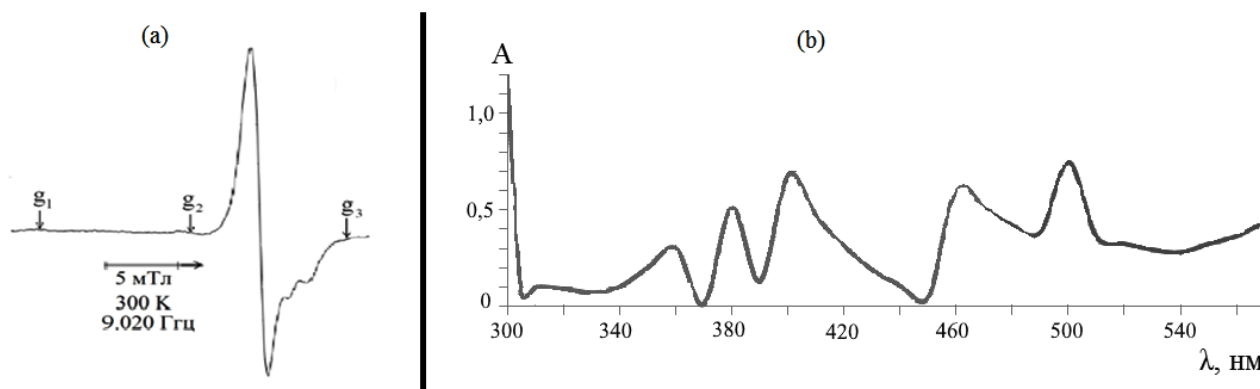


Рис. 12. Спектр ЭПР (а, кристал. образец) [24] и ЭСП (b, 300–560 нм) комплекса **16**

Fig. 12. EPR spectrum (a, crystal sample) [24] and ESP (b, 300–560 nm) of complex **16**

В спектре ЭПР (рис. 12а) продукта **16** обнаружен сигнал от системы с неспаренным электроном, отнесенный согласно ряду источников [74–79] 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 $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{O}_2^-)]$. Результаты по g-факторам: свободного резорцид-радикала $\langle g \rangle = 2,0038$ [51], моноядерных комплексов Rh(II) ($\langle g \rangle > 2,2$ и выше) [54, 52] и катион-радикалов вида $(\text{Rh}_2)^{\text{V}}$ и $(\text{Rh}_2)^{\text{I}}$ [55–58] подтверждают вышеприведенный вывод. Образование связей Rh–O–O подтверждено также результатами ИКС (см. табл. 5), поскольку частота $\nu(\text{O}–\text{O})$ находится $\sim 1027 \text{ см}^{-1}$ и характерна для пероксид-иона. В то же время для аддукта молекулярного кислорода частота $\nu(\text{O}–\text{O})$ наблюдается в интервале $1555–1580 \text{ см}^{-1}$ [32]. В СКР частота $\nu(\text{O}–\text{O})$ присутствует в виде интенсивной синглетной линии 1030 см^{-1} . Поэтому с

понижением порядка связи и превращением диоксида в пероксид-ион значение частоты $\nu(\text{O}-\text{O})$ понижается.

Кроме того, сравнительный анализ растворов **16** в DMSO и MeOH с модельными системами $\text{M}(\text{O}_2^-)$ [31, 75] выделяет в ЭСП полосы поглощения внутрелигандных переходов ($\lambda_{\text{max}} \sim 230, 245, 280$ нм), высокоэнергетические полосы поглощения радикальной системы – 400, 460, 500 нм (рис. 12b). Полосы поглощения (d–d) переходов малоинтенсивны и закрыты полосами поглощения. ПЗ ($\lambda_{\text{max}} \sim 310, 360, 380$ нм). Невысокие значения $\langle g \rangle$ в **16** указывает на существенный вклад орбиталей O_2^- в орбиталь неспаренного электрона [52].

Спектры ЭПР с ромбичностью ($g_1, g_2 > 2, g_3 < 2$) наблюдаются для ряда пероксокомплексов Rh(III) с азотсодержащими макроциклами, насыщенными электронной плотностью [75, 76, 78]. По данным ЭПР можно заключить, что комплекс **16** имеет ромбическое искажение координационного полиэдра. Таким образом, за счет локализации неспаренного электрона на орбиталях пероксид-иона электронная конфигурация Rh(III) стабилизируется.

Продукт **15** (рис. 8) также является парамагнитным, однако его функциональные свойства по сравнению с соединением **16** выражены незначительно. Очевидно, причина кроется в электронном строении комплекса **15**, что подробно описано в [20]. В спектре ЭПР **15** (рис. 13b) присутствует сигнал резорцид-радикала с $g = 2,0038$ и шириной 12 Э [51] и сигнал родиевого комплекса с $g_1=2,105, g_2=2,031, g_3=1,974$ ($\langle g \rangle > 2,037, A_3=24$ Э – константа СТС от атомов родия). В комплексе **15** наблюдается ромбическое искажение координационного полиэдра ($g_1, g_2 > 2, g_3 < 2$).

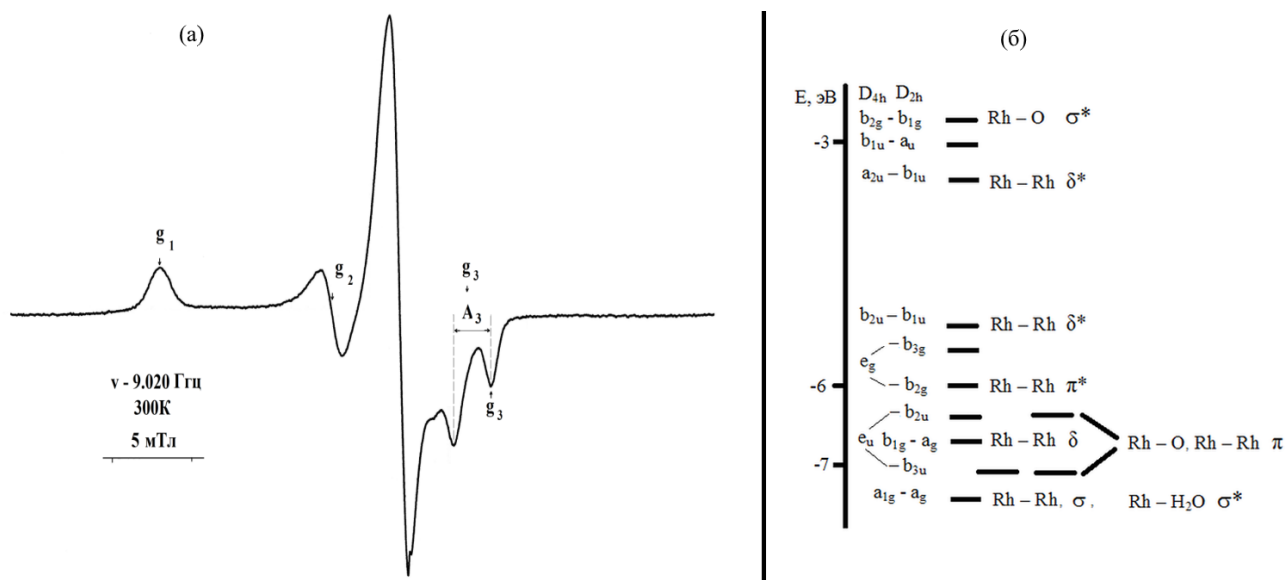


Рис. 13. Спектр ЭПР комплекса **15**, кристаллический образец (а) [20]; схема энергетических уровней в соединении **2** [80, 81] (b).

Fig. 13. EPR spectrum of complex **15**, crystalline sample (a) [14]; diagram of energy levels in compound **2** (b) [80, 81].

Согласно ряду источников [55, 52, 54, 56–58] в мономерных комплексах Rh(II) и в димерных катион-радикальных системах $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$ g-фактор имеет большее значение и основным состоянием является d_{22} с аксиальным

искажением координационного полиэдра. Следовательно, *мономерный комплекс Rh^{II} в изучаемой нами реакции не образуется*. Кроме того, спектральные характеристики (ИКС, СКР, ЭСП) указывают на присутствие связи Rh–O в ацетатных группах, и отсутствие частицы (O_2^-) со связью O–O, а также на сохранение связей Rh–Rh.

В соединении **15** значение $\langle g \rangle$ 2,037 приближено к чисто спиновым [51], незначительная величина СТС ($A_3=24$ Э) указывает на существенный вклад орбиталей лиганда в орбиталь неспаренного электрона, что указывает на частичный перенос электронной плотности с металла на лиганд.

Каликс[4]резорцины относятся к π -системам и для стабилизации часто образуют анион-радикалы типа *резорцид-радикалов*: $(Rez^\bullet)^-$ или аналогично $(O^-Ar-O^\bullet)$ [51]. В то же время аминифункционализированные по верхнему ободу **КР** существуют в растворе EtOH в форме цвиттер-иона [23], которая облегчает процессы одно- или двухэлектронного переноса и стабилизацию продуктов электронного переноса. При этом электронная структура соединения **2** такова, что связывающие σ , π , δ и разрыхляющие δ^* , π^* молекулярные орбитали, отвечающие взаимодействию Rh–Rh, заполнены $[\sigma^2 \pi^4 \delta^2 \delta^{*2} \pi^{*4}]$, за исключением $4a_{2u}$ (σ^*) (рис. 13b) [80, 81]. Очевидно, при кристаллизации происходит перенос электронной плотности **КР13** на вакантные орбитали $4a_{2u}$ молекул соединения **2**. В результате анион-радикальная система **КР13** стабилизирует биядерный фрагмент $Rh^{II}-Rh^{II}$ и образует с ним комплекс. В ряде работ [55, 82] высказывается мнение о стабилизации промежуточных состояний окисления ионов родия за счет анион-радикальной системы макроциклов. Причем, для комплекса **14** подобный эффект не наблюдается и проявляется только в комплексе **15**, что может объясняться большей стерической загруженностью, создаваемой диэтиламинowymi группами в **КР13** и приводящей в результате к образованию в EtOH более устойчивого цвиттер-иона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследований по сравнительной оценке влияния каликс[4]резорцинов и дибензо-18-краун-6, функционализированных гидроксietокси-, фосфорил-, амино- и нитрогруппами на состав продуктов, которые образуются при их взаимодействии с акватрихлоридом родия (III) и диакватетраацетатом диродия (II) в органических средах показали, что на состав продуктов основное влияние оказывают свойства растворителя.

Наблюдаемая взаимосвязь между функциональными свойствами комплексных соединений, составом и строением открывает возможность для получения соединений с заранее программируемыми свойствами.

Исследованные закономерности по влиянию органических сред на выделение термодинамически стабильных продуктов в твердую фазу в виде супрамолекулярных комплексов родия разнообразного состава и строения открывают широкие перспективы для управления процессами минимизации потерь родия в отходах химической промышленности, связанной с

соединениями, участвующими в катализе и проводимых в неводных органических средах.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Takano Sh., Kochi T., Kakiuchi F. (2016). Synthesis and Reactivity of Phosphine-Quinolinolato Rhodium Complexes: Intermediacy of Vinylidene and (Amino)carbene Complexes in the Catalytic Hydroamination of Terminal Alkynes. *Organometal.*, 35(24), 4112–4125. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00853>.
2. Farrell N.P. (2015). Multi-Platinum Anticancer Agents. Substitution-Inert Compounds for Tumor Selectivity and New Targets. *Chem. Soc. Rev.*, 44, 8773–8785. <https://doi.org/10.1039/c5cs00201j> <https://doi.org/10.1002/ejoc.201601125>.
3. Palmer A.M., Knoll J.D., Turro C.I. (2015) Photoinduced interactions of two dirhodium complexes with d(GTCGAC)₂ probed by 2D NOESY. *Dalton Trans.*, 44(8), 3640–3646. <https://doi.org/10.1039/C4DT03119A>.
4. Чепайкин Е.Г. (2011). Гомогенный катализ в окислительной функционализации алканов в протонных средах. *Успехи химии*, 80(4), 384–416. <https://doi.org/10.1070/RC2011v080n04ABEH004131>.
5. Князева И.Р., Бурилов А.Р., Пудовик М.А., Хабишер В.Д. (2013). Фосфорсодержащие макроциклические соединения: синтез и свойства. *Успехи химии*, 82(2), 150–186. <https://doi.org/10.1070/RC2013v082n02ABEH004296>.
6. Джайн В.К., Канайя П.Х. (2011). Химия каликс[4]резорцинаренов. *Успехи химии*, 80(1), 77–106. <https://doi.org/10.1070/RC2011v080n01ABEH004127>.
7. Якшин В.В., Вилкова О.М., Плужник-Гладырь С.М., Котляр С.А. (2010). Краун-эфиры в экстракции и сорбции. I. Бромпроизводные бензо- и дибензокраун-эфиров в процессах сорбции элементов из кислых водных растворов. *Макрогетероциклы /Macroheterocycles*, 3(2–3), 114–120.
8. Громов С.П., Дмитриева С.Н., Чуракова М.В. (2005). Фенилаза и бензоазакраун-соединения с атомом азота, сопряженным с бензольным кольцом. *Успехи химии*, 74(5), 503–532. <https://doi.org/10.1070/RC2005v074n05ABEH001163>.
9. Антипин И.С., Алфимов М.В., Арсланов В.В., Бурилов В.А., Вацадзе С.З., Волошин Я.З., Волчо К.П., Горбачук В.В., Горбунова Ю.Г., Громов С.П., Дудкин С.В., Зайцев С.Ю., Захарова Л.Я., Зиганшин М.А., Золотухина А.В., Калинина М.А., Караханов Э.А., Кашапов Р.Р., Койфман О.И., Коновалов А.И., Коренев В.С., Максимов А.Л., Мамардашвили Н.Ж., Мамардашвили Г.М., Мартынов А.Г., Мустафина А.Р., Нугманов Р.И., Овсянников А.С., Падня П.Л., Потапов А.С., Селектор С.Л., Соколов М.Н., Соловьева С.Е., Стойков И.И., Стужин П.А., Суслов Е.В., Ушаков Е.Н., Федин В.П., Федоренко С.В., Федорова О.А., Федоров Ю.В., Чвалун С.Н., Цивадзе А.Ю., Штыков С.Н., Шурпик Д.Н., Щербина М.А., Якимова Л.С. Супрамолекулярные функциональные системы: дизайн и области применения. *Успехи химии*, 90(8), 895–1107. <https://doi.org/10.1070/RCR5011>.
10. Bauder C., Sémeril D. (2019). Styrene hydroformylation with cavity-shaped ligands. *J. Eur. Inorg. Chem.*, 2019 (47), 4951–4965. <https://doi.org/10.1002/ejic.201900974>

11. Chavagnan T., Bauder C., Semeril D., Matt D., Toupet L. (2017). Substrate-Selective Olefin Hydrogenation with a Cavitand-Based Bis(N-anisyl iminophosphorane). *Eur. J. Org. Chem.*, 2017 (1), 70–76. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201601125>.
12. Garcia-Simon C., Gramage-Doria R., Raoufmoghaddam S., Parella T., Costas M., Ribas X., Reek J. N. H. (2015). Enantioselective Hydroformylation by a Rh-Catalyst Entrapped in a Supramolecular Metallocage. *J. Am. Chem. Soc.*, 137(7), 2680–2687. <https://doi.org/10.1021/ja512637k>.
13. Глушко В.Н., Блохина Л.И., Жила М.Ю. (2019). Синтез макрогетероциклических соединений и их аналогов из класса краун-эфиров и их применение для селективной экстракции радиоактивных отходов. *Химическая безопасность*, 3(1), С. 49–55. <https://doi.org/10.25514/CHS.2019.1.15003>.
14. Торгов В.Г., Костин Г.А., Машуков В.И., Корда Т.М., Драпайло А.Б., Касьян О.В., Кальченко В.И. (2008). Экстракция палладия(II) серосодержащими калекс[4,6]аренами из солянокислых сред. *Журн. неорг. химии*, 53, 1932–1939.
15. Гусева Е. В., Фесик Е. В., Потапова А. В. (2022). Каталитическая активность супрамолекулярных диметиламино- и дифенилфосфиносодержащих пероксодихлорокомплексов Rh^{III} на примере изучения кинетики гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты. *Макрогетероциклы*, 15(3), 195–203. <https://doi.org/10.6060/mhc224591g>.
16. Гусева Е.В., Потапова А.В., Сайфутдинов А.М., Наумова А. А., Половняк В. К. (2012). Кинетика гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты в присутствии супрамолекулярного комплекса родия(III) с Р-функционализированным калекс[4]резорцином. *Журн. общей химии*, 82(5), 719–726.
17. Brodsky B.H., Du Bois J. (2006). Entrapment of a dirhodium tetracarboxylate unit inside the aromatic bowl of a calix[4]arene: Unique catalysts for C–H amination? *Chem. Commun.*, 4715–4717. <https://doi.org/10.1039/b611280c>.
18. Гусева Е.В., Давлетшина Л.Ф., Идиятуллова З.З. (2019, март). Исследование 2-гидрокси-этокси-производного калекс[4]резорцина в реакциях с RhCl₃·nH₂O, H₂PtCl₆·nH₂O и PtCl₄. *Тенденции развития науки и образования, часть 6*(48), 63–67. <https://doi.org/10.18411/lj-03-2019-130>.
19. Гусева Е.В., Буслаева Т.М., Половняк В.К. (2016). Комплексообразование родия с фосфорилсодержащим калекс[4]резорцином. *Журн. неорг. химии*, 61(11), 1490–1499.
20. Гусева Е.В., Буслаева Т.М., Гришин Е.И. (2016). Комплексообразование диродия(II) с N-функционализированными калекс[4]резорцинами. *Изв. АН, Сер. Хим.*, (10), 2485–2493.
21. Гусева Е.В., Потапова А.В. (2013). Взаимодействие Р-функционализированного калекс[4]резорцина с солями различных 4d- и 5d-металлов. *Вестник Казан. технол. ун-та*, 16(13), 21–27.
22. Гусева Е.В., Наумова А.А., Каримова Д.Т., Соколова А.В., Гаврилова Е. Л., Бусыгина Т. Е. (2012). Взаимодействие трихлорида родия и ацетата диродия(II) с транс-4,4'-бис(диэтоксифосфорил)бифенил-18-краун-6. *Журн. общей химии*, 82(1), 3–10.
23. Гусева Е.В., Морозов В.И., Зинкичева Т.Т., Волошина А.Д., Гришин Е.И. (2012). Комплексы родия(III) с N-функционализированным калекс[4]резорцином. *Журн. общей химии*, 82(8), 1233–1243.
24. Гусева Е.В., Морозов В.И., Гаврилова Е.Л., Шаталова Н.И., Гришин Е.И. (2011). Взаимодействие трихлорида родия с N-функционализированным калекс[4]резорцином в ацетоне. *Журн. общей химии*, 81(10), 1585–1590.
25. Гусева Е.В., Касимова Э.М., Егоров Г.В., Каюпов А. Р., Хаматгалимов А. Р., Хасаншин Р. А., Бурилов А. Р. (2010). Исследование взаимодействия трихлорида родия с оксиэтилированным калекс[4]резорцином. *Журн. общей химии*, 80(3), 455–461.
26. Гусева Е.В., Каримова Д.Т., Гаврилова Е.Л., Наумова А.А., Половняк В.К., Красильникова Е. А. (2010). Взаимодействие трихлорида родия с Р-

- функционализированными каликс[4]резорцинами в различных средах. *Журн. общей химии*, 80(1), 51–63.
27. Гусева Е.В., Каримова Д.Т., Половняк В.К., Егоров Г.В., Гаврилова Е.Л., Шаталова Н.И., Морозов В.И. (2009). Комплексы диородия(II) с каликс[4]резорцинами функционализированными по нижнему и верхнему ободу молекулы различными N-содержащими фрагментами. *Вестник Казан. Технолог. Ун-та*, (5), 288–295.
28. Гусева Е.В., Гаврилова Е.Л., Наумова А.А., Морозов В.И., Шаталова Н.И., Каримова Д.Т., Половняк В.К. (2008). Комплексы карбоксилата диородия(II) с каликс[4]резорцинами функционализированными по верхнему и нижнему ободу молекулы Р,N-содержащими фрагментами. *Журн. общей химии*, 78(12), 1963–1971.
29. Гусева Е.В., Каримова Д.Т. (2008). Исследование комплексообразования карбоксилата родия(II) с цис-динитродибензо-18-краун-6 и цис-диаминодибензо-18-краун-6 в этаноле. *Журн. общей химии*, 78(1), 154–155.
30. Наумова А.А., Гусева Е.В., Гаврилова Е.Л., Шаталова Н.И., Каримова Д.Т., Красильникова Е. А. (2007). Изучение комплексообразования трихлорида родия с каликс[4]резорцинами функционализированными по верхнему и нижнему ободу Р,N – содержащими фрагментами. *Вестник Казан. Технол. Ун-та*, (3-4), 32–36.
31. Ливер Э. (1987). *Электронная спектроскопия неорганических соединений: в 2-х томах*. Москва: Мир.
32. Nakamoto K. (2009). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, P. B: Applications in Coordination, Organometallic and Bioinorganic Chemistry*. New York: Wiley.
33. Коновалов Л.В. (1984). Спектрально-структурное исследование валентных колебаний металл-хлор в комплексных соединениях платиновых металлов (Os, Ir, Ru, Rh). *Коорд. химия*, 10(10), 1401–1406.
34. Legzdins P., Mitchell R.W., Rempel G.L. (1970). The protonation of Ruthenium and Rhodium – bridged carboxylates and their use as homogeneous hydrogenation catalysts for unsaturated substaces. *J. Chem.Soc. A*, (3), 3322–3326. <https://doi.org/10.1039/J19700003322>.
35. Каюпов А.Р., Касымова Э.М., Бурилов А.Р., Пудовик М.А. (2010). Новые полиэфиры на каликс[4]резорциновой платформе. *Журн. общей химии*, 80(2), С.335–336.
36. *HyperChem (Release 7.01 for Windows). Molecular Modeling System*. (2002). Hypercube, Inc.
37. Гаврилова Е.Л., Наумова А.А., Бурилов А.Р., Пудовик М.А., Красильникова Е.А., Коновалов А.И. (2007). Синтез каликс[4]резорцинов с фосфоноиларильными заместителями на нижнем ободу молекул. *Изв.. АН, сер. хим.*, (11), 2269–2271.
38. Наумова А.А., Гаврилова Е.Л., Ходалова К.О., Гусева Е.В., Красильникова Е.А., Петрова М.М. Синтез 4,4'-бис(диалкоксифосфорил)бифенил-18-краун-6. (2009). *Журн. общей химии*, 79(8), 1404–1406.
39. Яцимирский К.Б., Кольчинский А.Г., Павлищук В.В., Таланова Г.Г. (1987). *Синтез макроциклических соединений*. Киев: Наук. Думка, С. 147–197.
40. Шаталова Н.И., Гаврилова Е.Л., Сидоров Н.А., Бурилов А.Р., Пудовик М.А., Красильникова Е. А., Коновалов А. И. (2009). Каликс[4]резорцины функционализированные аминокислотными остатками. *Журн. общей химии*, 79(7), 1137–1141.
41. Шаталова Н.И., Сидоров Н.А., Гаврилова Е.Л., Красильникова Е.А. (2007). Синтез аминометилированных каликс[4]резорцинов. *Вестник Казан. технолог. ун-та*, (3-4), 41–43.
42. Браун Д., Флойд А., Сейнзбери М. (1992). *Спектроскопия органических веществ*. Москва: Мир.
43. Потапов В.М. (1988). *Стереохимия*. Москва: Химия.
44. Гусева Е.В., Идиятуллова З.З., Давлетшина Л.Ф. (2019). Исследование лигандных свойств краун-эфиров (18-краун-6 и dibenzo-18-краун-6) при взаимодействии с $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в апротонных и протонных растворителях. *Тенденции развития науки и образования, часть 6*(48), 59-62. <https://doi.org/10.18411/lj-03-2019-130>.

45. Гусева Е.В., Сахно Т.В., Кутлахметова А.Р., Фесик Е.В. (2022). Оценка бактерицидных и антиоксидантных свойств функционализированных калекс[4]резорцинов и комплексов родия на их основе. *Химическая безопасность*, 6(1), 106–131. <https://doi.org/10.25514/CHS.2022.1.21007>.
46. Хадсон Р. (1967). *Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений*. Москва: Мир.
47. Беляев А.В., Федотов М.А., Корсунский В.И., Венедиктов А.Б., Храненко С. П. (1984). О строении полиядерных хлоридов родия(III). *Коорд. химия*, 10(7), 911–918.
48. Беляев А.В., Венедиктов А.Б., Храненко С.П. (1983). О природе хлоридов родия. *Коорд. химия*, 9(1), 120–129.
49. Шагидуллин Р.Р., Чернова А.В. Виноградова В.С. (1984). *Атлас ИК-спектров фосфорорганических соединений*. Москва: Наука.
50. Нифантьев Э.В., Васянина Л.К. (1987). *Спектроскопия ЯМР³¹P*. М.: Типография Моск. Гос. Пед. Инс-т им. В.И. Ленина.
51. Янилкин В.В., Рыжкина И.С., Настапова Н.В., Паширова Т.Н., Бабкина Я.А., Бурилов А.Р., Морозов В.И., Коновалов А.И. (2003). Одноэлектронное окисление и нуклеофильность калекс[4]резорцинареннов. *Изв. АН. Сер. хим.*, (5), 1082–1088
52. Ротов А.В., Жилиев А.Н. Барановский И.Б., Ларин Г.М. (1989). Влияние лигандов на электронное строение β-дикетонатных комплексов Rh^{II} по данным ЭПР. *Журн. неорг. химии*, 34(7), 1899–1901.
53. Абакумов Г.А., Черкасов В.К., Бубнов М.П., Абакумова Л.Г., Захаров Л.Н., Фукин Г.К. (1999). Новый семихинон-катехолатный комплекс родия с 2,2'-дипиридилем. *Изв. АН, Сер. хим.*, (9), 1784–1788.
54. Vrielinck H., Sabbe K., Callens F., Matthys P. (2001). Detection of charge compensating cation vacancies near Rh²⁺ complexes in AgCl and NaCl using Q-band ENDOR. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3(9), 1709–1716. <https://doi.org/10.1039/b008244i>.
55. Cotton F.A., Murillo C.A., Wolton R.A. (2005). *Multiple Bonds Between Metal Atoms*. New York: Springer Science and Business Media. P. 465–567, P. 707–796.
56. Kawamura T., Katayama H., Nishikawa H., Yamabe T. (1989). Ligand dependence of electronic configuration of the Rh-Rh bond in Rh₂⁵⁺ complexes as studied by electron spin resonance and electrochemistry. *J. Am. Soc.*, 111(21), 8156–8160. <https://doi.org/10.1021/ja00203a015>.
57. Kawamura T., Fukamachi K., Soba T., Hayashida S., Yonezawa T (1981). Electronic structure of Rh-Rh bond in Rh₂(O₂CR)₄(PY₃)₂ by electron spin resonance study of their cation radicals. *J. Am. Chem. Soc.*, 103(2), 364–369. <https://doi.org/10.1021/ja00392a021>.
58. Kadish K.M., Phan T.D., Giribabu L., Caemelbecke E. V., Bear J. L. (2003). Substituent and isomer effects on structural, spectroscopic, and electrochemical properties of dirhodium(III, II) complexes containing four identical unsymmetrical bridging ligands. *Inorg. Chem.*, 42(26), 8663–8673. <https://doi.org/10.1021/ic034963L>.
59. Сизова О.В., Иванова Н.В. (2006). Электронное строение и спектры тетракарбоксилатных комплексов родия(II). *Коорд. химия*, 32 (6), 461–467.
60. Bradley M.P., Bursten E.B., Turro C. (2001). Excited-State Properties of Rh₂(O₂CCH₃)₄(L)₂ (L = CH₃OH, THF, PPh₃, Py). *Inorg. Chem.*, 40 (6), 1376–1379. <https://doi.org/10.1021/ic0009573>.
61. Бельский В.К., Булычёв Б.М. (1999). Структурно-химические аспекты комплексообразования в системах галогенид металла–макроциклический полиэфир. *Успехи химии*, 68(2), 136–153. <https://doi.org/10.1070/RC1999v068n02ABEH000459>.
62. Баранников В.П., Гусейнов С.С., Вьюгин А.И. (2002). Молекулярные комплексы краун-эфиров в кристалле и растворах. *Коорд. химия*, 28(3), 163–172.
63. Steinborn D., Gravenhorst O., Hartung H., Baumeister U. (1997). Synthesis, Reactivity, and Structure of [H₁₃O₆][PtCl₅(H₄O₂)]·2(18CR6): a crown ether complex of pentachloroaquaplatinic acid with an [H₁₃O₆]⁺ cation in cage of three crown ether molecules. *Inorg. Chem.* 36(10), 2195–2199. <https://doi.org/10.1021/ic9614780>.

64. Guseva E.V., Buslaeva T.M., Grishin E.I., Zinkicheva T.T. (2015). Influence of Solvents on Protolytic and Aggregation Properties of Aminomethylated Calix[4]resorcine. *Macroheterocycles*, 8(4), 415–423. <https://doi.org/10.6060/mhc151081g>.
65. Гусева Е.В., Гришин Е.И., Гришин П.В. (2015). Агрегационные свойства N-функционализированного каликс[4]резорцина в этаноле. *Вестник технолог. ун-та*, 18(20), 36–37.
66. Гусева Е.В., Гришин Е.И., Ситало А.В. (2015). Исследование самоорганизации аминоксодержащего каликс[4]резорцина методом кондуктометрии. *Вестник технолог. ун-та*, 18(20), 45–46.
67. Гусева Е.В., Гришин Е.И., Потапова А.В., Гришин П. В. (2015). Исследование агрегационных свойств аминоксодержащего каликс[4]резорцина методом динамического светорассеяния. *Вестник технолог. ун-та*, 18(20), 41–42.
68. Коновалов А.И., Антипин И.С., Мустафина А.Р., Соловьева С.Е., Подъячев С.Н. (2004). Дизайн и ионофорные свойства ряда макроциклических лигандов на основе каликсаренов. *Коорд. химия*, 30(4), 243–262.
69. Peter F., Gross M., Hosseini M.W., Sessions R.B. (1981). Redox properties and stability constants of anion complexes. An electrochemical study of the complexation of metal hexacyanide anions by polyammonium macrocyclic receptor molecules. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (20), 1067–1068. <https://doi.org/10.1039/C39810001067>.
70. MacNicol D.D., MacKendrick J.J., Wilson D.R. (1978). Clathrates and molecular inclusion phenomena. *Chem.Soc.Rev.*, 7 (1), 65–87. <https://doi.org/10.1039/CS9780700065>.
71. Xu W., Rourke J.P., Vittal J.J., Puddephatt R.J. (1993). Anion inclusion by a calix[4]arene complex: A contrast between tetranuclear gold(I) and copper(I) complexes. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (2), 145–147. <https://doi.org/10.1039/C39930000145>.
72. Губайдуллин А.Т. Дисс. ... докт. хим. наук. Казань: ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, 2005.
73. Morris D.J., Clarkson G.J., Wills M. (2009). Insights into Hydrogen Generation from Formic Acid Using Ruthenium Complexes. *Organometallics*, 28(14), 4133–4140. <http://dx.doi.org/10.1021/om900099u>.
74. Hetterscheid D.G.H., De Bruin B. (2006). Open-shell rhodium and iridium species in (catalytic) oxygenation reactions. *J. Mol. Catalysis A: Chem.*, 251(1–2), 291–296. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.02.009>.
75. Moszner M. (2004). Water replacement on decaqua-di-rhodium(II)-cation; synthesis of superoxo and peroxo rhodium(III) complexes with N-donor ligands. *Inorg. Chim. Acta*, 357, 3613–3620. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2004.04.021>.
76. Wayland B.B., Newman A.R. (1981). Dioxygen and Nitric Oxide Complexes of Rhodium Porphyrins. *Inorg. Chem.*, 20 (9), 3093–3097. <https://doi.org/10.1021/ic50223a067>.
77. Raynor J.B., Gillard, R.D., Pedrosa de Jesus J.D. (1982). Paramagnetic Dioxygen Complexes of Rhodium. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (6), 1165–1166. <https://doi.org/10.1039/DT9820001165>.
78. Wayland B.B., Newman A.R. (1979). Dioxygen Complexes of Rhodium Porphyrins. *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (21), 6472–6473. <https://doi.org/10.1021/ja00515a073>.
79. Vaska L. (1976). Dioxygen–Metal Complexes: Toward a Unified View. *Acc. Chem. Res.*, 9(5), 175–183. <https://doi.org/10.1021/ar50101a002>.
80. Martin P.S., Webb T.R., Robbins, G.A., Fanwick, R. E. (1979). Polarized Electronic Absorption Spectra for Dirhodium (II) Tetraacetate Dihydrate. *Inorg. Chem.*, 18(2), 475–478.
81. Kataoka Y., Kitagawa Y., Saito T., Nakanishi Y., Sato K., Miyazaki Y. (2011). Theoretical study of absorption spectrum of dirhodium tetracarboxylate complex $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ in aqueous solution revisited. *Supramolecular Chemistry*, 23(3–4), 329–336. <https://doi.org/10.1080/10610278.2010.534553>.
82. Zhang X.X., Wayland B.B. (2000). Sterically Demanding Diporphyrin Ligands and Rhodium(II) Porphyrin Bimetallo-radical Complexes. *Inorg. Chem.*, 39(23), 5318–5325. <https://doi.org/10.1021/ic0006302>.

References:

1. Takano, Sh., Kochi, T., Kakiuchi, F. (2016). Synthesis and Reactivity of Phosphine-Quinolinolato Rhodium Complexes: Intermediacy of Vinylidene and (Amino)carbene Complexes in the Catalytic Hydroamination of Terminal Alkynes. *Organometal.*, 35(24), 4112–4125. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00853>.
2. Farrell, N.P. (2015). Multi-Platinum Anticancer Agents. Substitution-Inert Compounds for Tumor Selectivity and New Targets. *Chem. Soc. Rev.*, 44, 8773–8785. <https://doi.org/10.1039/c5cs00201j>.
3. Palmer, A.M., Knoll, J.D., Turro, Cl. (2015) Photoinduced interactions of two dirhodium complexes with d(GTCGAC)₂ probed by 2D NOESY. *Dalton Trans.*, 44 (8), 3640–3646. <https://doi.org/10.1039/C4DT03119A>.
4. Chepaikin, E.G. (2011). Homogeneous catalysis in the oxidative functionalization of alkanes in protic media. *Rus. Chem. Rev.*, 80 (4), 384–416 (in Russ.). <https://doi.org/10.1070/RC2011v080n04ABEH004131>.
5. Knyazeva, I.R., Burilov, A.R., Pudovik, M.A., Habicher, W.D. (2013). Phosphorus-containing macrocyclic compounds: synthesis and properties. *Russ. Chem. Rev.*, 82(2), 150–186 (in Russ.). <https://doi.org/10.1070/RC2013v082n02ABEH004296>.
6. Jain, V.K., Kanaïy, P.H. (2011). Chemistry of calyx[4]resorcinarenes. *Russ. Chem. Rev.*, 80(1), 77–106 (in Russ.). <https://doi.org/10.1070/RC2011v080n01ABEH004127>.
7. Yakshin, V.V., Vilkova, O.M., Pluzhnik-Gladys, S.M., Kotlyar, S.A (2010). Crown Ethers in Extraction and Sorption. I. Bromoderivatives of Benzo- and Dibenzo crown Ethers in the Sorption Processes of Elements from Acidic Water Solutions. *Macroheterocycles*, 3(2-3), 114–120.
8. Gromov, S.P., Dmitrieva, S.N., Churakova, M.V. (2005). Phenylaza and benzoazacrown-compounds with a nitrogen atom conjugated with a benzene ring. *Rus. Chem. Rev.*, 74(5), 503–532 (in Russ.). <https://doi.org/10.1070/RC2005v074n05ABEH001163>.
9. Antipin, I.S., Alfimov, M.V., Arslanov, V.V., Burilov, V.A., Vatsadze, S.Z., Voloshin, Ya.Z., Volcho, K.P., Gorbachuk, V.V., Gorbunova, Yu.G., Gromov, S. P., Dudkin, S.V., Zaitsev, S.Yu., Zakharova, L.Ya., Ziganshin, M A., Zolotukhina, A.V., Kalinina, M.A., Karakhanov, Ed. A. Kashapov, R.R., Koifman, O.I., Konovalov, A.I., Korenev, V.S., Maksimov, A.L., Mamardashvili, N.Zh., Mamardashvili, G.M., Martynov, A.G., Mustafina A.R., Nugmanov R.I., Ovsyannikov, A.S., Padnya, P.L., Potapov, A.S., Selektor, S.L., Sokolov, M.N., Solovieva, S.E., Stoikov I.I., Stuzhin, P.A., Suslov, E.V., Ushakov, E.N., Fedin, V.P., Fedorenko, S.V., Fedorova, O.A., Fedorov, Yu.V., Chvalun, S.N., Tsivadze, A.Yu., Shtykov, S.N., Shurpik, D.N., Shcherbina, M.A., Yakimova, L.S. (2021). Functional supramolecular systems: design and applications. *Russ. Chem. Rev.*, 90(8), 895–1107 (in Russ.). <https://doi.org/10.1070/RCR5011>.
10. Bauder, C., Sémeril, D. (2019). Styrene hydroformylation with cavity-shaped ligands. *J. Eur. Inorg. Chem.*, 2019 (47), 4951–4965. <https://doi.org/10.1002/ejic.201900974>.
11. Chavagnan, T. Bauder, C., Semeril, D., Matt, D., Toupet, L. (2017). Substrate-Selective Olefin Hydrogenation with a Cavitand-Based Bis(N-anisyl iminophosphorane). *Eur. J. Org. Chem.*, 2017 (1), 70–76. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201601125>.
12. Garcia-Simon, C., Gramage-Doria, R., Raoufmoghaddam, S., Parella, T., Costas, M., Ribas, X., Reek, J. N. H. (2015). Enantioselective Hydroformylation by a Rh-Catalyst Entrapped in a Supramolecular Metallocage. *J. Am. Chem. Soc.*, 137(7), 2680–2687. <https://doi.org/10.1021/ja512637k>.
13. Glushko, V.N., Blokhina, L.I., Zhila, M.Yu. (2019). Synthesis of macroheterocyclic compounds and their analogues derived from crown ethers and their application for selective extraction for radionuclidewaste. *Chemical Safety Science*, 3(1), 49–55 (in Russ.). <https://doi.org/10.25514/CHS.2019.1.15003>.

14. Torgov, V.G., Kostin, G.A., Mashukov, Korda, T.M., Drapailo, A.B., Kas'yan, O.V., Kalchenko, V.I. (2008). Palladium(II) extraction by sulfur-containing calix[4,6]arenes from hydrochloric acid solutions. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 53, 1809–1815.
<https://doi.org/10.1134/S0036023608110235>.
15. Guseva, E.V., Fesik, E.V., Potapova, A.V. (2022). 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. *Macrocyclics*, 15(3), 195–203. <https://doi.org/10.6060/mhc224591g>.
16. Guseva, E.V., Sokolova, A. V., Saifutdinov, A. M., Naumova, A.A., Polovnyak, V. K. (2012). Kinetics of Homogeneous Dehydrogenation of Formic Acid in the Presence of Supramolecular Rhodium(III) Complex with P-Functionalized Calix[4]resorcine. *Rus. J. Gen. Chem.*, 82(5), 827–834. <https://doi.org/10.1134/S1070363212050040>.
17. Brodsky, B.H., Du Bois, J. (2006). Entrapment of a dirhodium tetracarboxylate unit inside the aromaticbowl of a calix[4]arene: Unique catalysts for C-H amination? *Chem. Commun.*, 4715–4717. <https://doi.org/10.10391b611280c>.
18. Guseva, E.V., Davletshina, L.F., Idiyatullova, Z.Z. (2019, March). Study of the 2-hydroxyethoxy derivative of calix[4]resorcinol in reactions with RhCl₃·nH₂O, H₂PtCl₆·nH₂O and PtCl₄. *Trends in the development of science and education, part 6*(48), 63–67 (in Russ.).
<https://doi.org/10.18411/ij-03-2019-130>.
19. Guseva, E.V., Buslaeva, T.M., Polovnyak, V. K. (2016). Rhodium Complexation with Phosphoryl-Containing Calix[4]resorcine. *Rus. J. Inorg. Chem.*, 61(11), 1436–1444.
<https://doi.org/10.1134/S0036023616110085>.
20. Guseva, E.V., Buslaeva, T.M., Grishin, E.I. (2016). Complexation of dirhodium(II) with N-functionalized calix[4]resorcinarenes. *Rus. Chem. Bull.*, 65, 2485–2493.
<https://doi.org/10.1007/s11172-016-1611-9>.
21. Guseva, E.V., Potapova, A.V. (2013). Interaction of P-functionalized calix[4]resorcinol with salts of various 4d- and 5d-metals. *Bull. Kazan Technological University*, 16 (13), 21-27 (in Russ.).
22. Guseva, E.V., Naumova, A.A., Karimova, D.T., Sokolova, A.V., Gavrilova, E.L., Busygina, T.E. (2012). Reaction of Rhodium Trichloride and Dirhodium(II) Acetate with *trans*-4,4'-Bis(diethoxyphosphoryl)biphenyl-18-crown-6. *Rus. J. Gen. Chem.*, 82(1), 1–8.
<https://doi.org/10.1134/S107036321201001X>.
23. Guseva, E.V., Morozov, V.I., Zinkicheva, T.T., Voloshina, A.D., Grishin, E. I. (2012). Complexes of Rhodium(III) with N-Functionalized Calix[4]Resorcinolol. *Rus. J. Gen. Chem.* 82 (8), 1233–1243. <https://doi.org/10.1134/S1070363212080014>.
24. Guseva, E.V., Morozov, V.I., Gavrilova, E.L., Shatalova, N.I., Grishin, E.I. (2011). Interaction of Rhodium Trichloride with N-Functionalized Calix[4]resorcinol in Acetone. *Rus. J. Gen. Chem.*, 81 (10), 2039–2044. <https://doi.org/10.1134/S107036321110001X>.
25. Guseva, E.V., Kasymova, E.M., Egorov, G.V., Kayupov, A.R., Khamatgalimov, A.R., Khasanshin, R. A., Burilov, A. R. (2010). Reaction of Rhodium Trichloride with Oxyethylated Calix[4]resorcinarene. *Russian Journal of General Chemistry*, 80(3), 478–484.
<https://doi.org/10.1134/S1070363210030199>.
26. Guseva, E.V., Karimova, D.T., Morozov, V.I., Gavrilova, E.L., Naumova, A.A, Polovnyak, V.K., Krasil'nikova, E.A. (2010). Reaction of Rhodium Trichloride with P-Functionalized Calix[4]resorcinols in Various Media. *Rus. J. Gen. Chem.*, 80(1), 47–59.
<https://doi.org/10.1134/S1070363210010081>.
27. Guseva, E.V., Karimova, D.T., Polovnyak, V.K., Egorov, G.V., Gavrilova, E.L., Shatalova, N.I., Morozov, V.I. (2009). Complexes of dirhodium(II) with calix[4]resorcinols functionalized at the lower and upper rim of the molecule with various N-containing fragments. *Bull. Kazan Technological University*, (5), 288–295 (in Russ.).
28. Guseva, E.V., Gavrilova, E.L., Naumova, A.A, Morozov, V.I., Shatalova, N.I., Karimova, D.T., Polovnyak, V.K. (2008). Complexes of Dirhodium(II) Carboxylates with Calix[4]resorcinarenes

- Functionalized at the Upper and Lower Rim of the Molecule with P,N-containing Fragments. *Rus. J. Gen. Chem.*, 78(12), 2308–2316. <https://doi.org/10.1134/S1070363208120049>.
29. Guseva, E.V., Karimova, D.T. (2008). Complex Formation of Rhodium(II) Carboxylate with cis-Dinitrodibenzo-18-crown-6 and cis-Diaminodibenzo-18-crown-6 in Ethanol. *Rus. J. Gen. Chem.*, 78 (1), 146–147. <https://doi.org/10.1134/S1070363208010258>.
 30. Naumova, A.A., Guseva, E.V., Gavrilova, E.L., Shatalova, N.I., Karimova, D. T., Krasilnikova E. A. (2007). Study of complex formation of rhodium trichloride with calix[4]resorcinols functionalized along the upper and lower rims with P,N – containing fragments. *Bull. Kazan Technological University*, (3-4), 32–36 (in Russ.).
 31. Lever, A.B. P. (1987). *Inorganic Electronic spectroscopy: in 2 volumes*. Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo: Elsevier.
 32. Nakamoto, K. (2009). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, P. B: Applications in Coordination, Organometallic and Bioinorganic Chemistry*. New York: Wiley.
 33. Konovalov, L.V. (1984). Spectral and structural study of metal-chlorine stretching vibrations in complex compounds of platinum metals (Os, Ir, Ru, Rh). *Coordination chemistry*, 10(10), 1401–1406 (in Russ.).
 34. Legzdins, P., Mitchell, R.W., Rempel, G.L. (1970). The protonation of Ruthenium and Rhodium – bridged carboxylates and their use as homogeneous hydrogenation catalysts for unsaturated substances. *J. Chem.Soc. A*, (3), 3322–3326. <https://doi.org/10.1039/J19700003322>.
 35. Kayupov, A.R., Kasymova, E.M., Burilov, A.R., Pudovik, M.A. New Polyethers on the Calix[4]resorcinarene Platform. *Rus. J. Gen. Chem.*, 78(1), 364–365. <https://doi.org/10.1134/S1070363210020295>.
 36. *HyperChem (Release 7.01 for Windows). Molecular Modeling System*. (2002). Hypercube, Inc.
 37. Gavrilova, E.L., Naumova, A.A., Burilov, A.R., Pudovik, M.A., Krasilnikova, E.A., Konovalov, A.I. (2007). Synthesis of calix[4]resorcinarenes with phosphorylaryl substituents at the lower rim of the molecule. *Russ. Chem. Bull.*, 56, 2348–2350. <https://doi.org/10.1007/s11172-007-0371-y>.
 38. Naumova, A.A., Gavrilova, E.L., Khodalova, K.O., Guseva, E.V., Krasil'nikova, E.A., Petrova, M.A. (2009). Synthesis of 4,4'-Bis(dialkoxyphosphoryl)biphenyl-18-crown-6. *J. Rus. Gen. Chem.*, 79(8), 1762–1764. <https://doi.org/10.1134/S1070363209080349>.
 39. Yatsimirsky, K.B., Kolchinsky, A.G., Pavlishchuk, V.V., Talanova, G.G. (1987). *Synthesis of macrocyclic compounds*. Kyiv: Nauk. Dumka, pp. 147–197 (in Russ.).
 40. Shatalova, N.I., Gavrilova, E.L., Sidorov, N.A., Burilov, A.R., Pudovik, M.A., Krasilnikova, E.A. Konovalov, A.I. (2009). Calix[4]resorcinols Functionalized with Amino Acid Residues *Rus. J. Gen. Chem.*, 79 (7), 1494–1498. <https://doi.org/10.1134/S1070363209070159>.
 41. Shatalova, N.I., Sidorov, N.A., Gavrilova, E.L., Krasilnikova, E.A. (2007). Synthesis of aminomethylated calix[4]resorcinols. *Bull. Kazan Technological University*, (3-4), 41–43 (in Russ.).
 42. Brown, D., Floyd, A., Sainsbury, M. (1992). *Organic Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Ltd.
 43. Potapov, V.M. (1988). *Stereochemistry*. Moscow: Chemistry (in Russ.).
 44. Guseva, E.V., Idiyatullova, Z.Z., Davletshina, L.F. (2019). Study of the ligand properties of crown ethers (18-crown-6 and dibenzo-18-crown-6) upon interaction with $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ in aprotic and protic solvents. *Trends in the development of science and education, part 6*(48), 59–62 (in Russ.). <https://doi.org/10.18411/lj-03-2019-130>.
 45. Guseva, E.V., Sakhno, T.V., Kutlakhmetova, A.R., Fesik E.V. (2022). Evaluation of bactericidal and antioxidant properties of functionalized calix[4]resorcinols and of rhodium complexes based on them. *Chemical Safety Science*, 6(1), 106–131 (in Russ.). <https://doi.org/10.25514/CHS.2022.1.21007>.
 46. Hudson, R F. (1965). *Structure and mechanism in organo-phosphorus chemistry*. London–New York: Academic Press.

47. Belyaev, A.V. Fedotov, M.A., Korsunsky, V.I., Venediktov, A.B., Khramenko, S.P. (1984). On the structure of polynuclear rhodium(III) chlorides. *Coordination Chemistry*, 10(7), 911–918. (in Russ.).
48. Belyaev, A.B., Venediktov, A.B., Khramenko, S.P. (1983) On the nature of rhodium chlorides. *Coordination Chemistry*, 9(1), 120–129 (in Russ.).
49. Shagidullin, R.R., Chernova, A.V. Vinogradova, V.S. (1984). *Atlas of IR spectra of organophosphorus compounds*. Moscow: Science (in Russ.).
50. Nifantiev, E.V., Vasyanina, L.K. (1987). *³¹P NMR spectroscopy*. Moscow: Printing house Mosk. State Ped. Institute named after IN AND. Lenin (in Russ.).
51. Yanilkin, V.V., Ryzhkina, I.S., Nastapova, N.V., Pashirova, T.N., Babkina, Y.A., Burilov, A.R., Morozov, V.I., Konovalov, A.I. (2003). Single-electron oxidation and nucleophilicity of aminomethylated calix[4]resorcinarenes. *Russ. Chem. Bull.*, 52, 1142–1149. <https://doi.org/10.1023/A:1024713408780>.
52. Rotov, A.V., Zhilyaev, A.N. Baranovsky, I.B., Larin, G M. (1989). Effect of ligands on the electronic structure of β -diketonate complexes of RhII according to ESR data. *J. Inorg. Chem.*, 34(7), 1899–1901 (in Russ.).
53. Abakumov, G.A., Cherkasov, V.K., Bubnov, M.P. Abakumova, L.G., Zakharov, L.N., Fokin, G.K. (1999). New semiquinone-catecholate rhodium complex with 2,2'-dipyridyl. *Russ. Chem. Bull.* 48 (9), 1762–1766. <https://doi.org/10.1007/BF02494826>.
54. Vrielinck, H., Sabbe, K., Callens, F., Matthys, P. (2001). Detection of charge compensating cation vacancies near Rh^{2+} complexes in AgCl and NaCl using Q-band ENDOR. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 (9), 1709–1716. <https://doi.org/10.1039/b008244i>.
55. Cotton, F.A., Murillo, C.A., Walton R.A. (2005). *Multiple Bonds Between Metal Atoms*. New York: Springer Science and Business Media. P. 465–567, P. 707–796.
56. Kawamura, T., Katayama H., Nishikawa, H., Yamabe, T. (1989). Ligand dependence of electronic configuration of the Rh-Rh bond in Rh_2^{5+} complexes as studied by electron spin resonance and electrochemistry. *J. Am. Soc.*, 111 (21), 8156–8160. <https://doi.org/10.1021/ja00203a015>.
57. Kawamura, T., Fukamachi, K., Soba, T., Hayashida, S., Yonezawa, T (1981). Electronic structure of Rh-Rh bond in $\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CR})_4(\text{PY}_3)_2$ by electron spin resonance study of their cation radicals. *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (2), 364–369. <https://doi.org/10.1021/ja00392a021>.
58. Kadish, K.M., Phan, T.D., Giribabu, L., Caemelbecke, E.V., Bear, J.L. (2003). Substituent and isomer effects on structural, spectroscopic, and electrochemical properties of dirhodium(III, II) complexes containing four identical unsymmetrical bridging ligands. *Inorg. Chem.*, 42(26), 8663–8673. <https://doi.org/10.1021/Ic034963L>.
59. Sizova, O.V., Ivanova, N.V. (2006). Electronic structure and spectra of rhodium(II) tetracarboxylate complexes. *Rus. J. Coord. Chem.*, 32(6), 444–450. <https://doi.org/10.1134/S107032840606008X>.
60. Bradley, M.P., Bursten, E.B., Turro, C. (2001). Excited-State Properties of $\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{L})_2$ ($\text{L} = \text{CH}_3\text{OH}$, THF, PPh_3 , Py). *Inorg. Chem.*, 40(6), 1376–1379. <https://doi.org/10.1021/ic0009573>.
61. Belsky, V.K., Bulychiev, B.M. (1999). Structural and chemical aspects of complex formation in the metal halide–macrocyclic polyether systems. *Rus. Chem. Rev.*, 68(2), 136–153. <https://doi.org/10.1070/RC1999v068n02ABEH000459>.
62. Barannikov, V.P., Guseinov, S.S., V'ugin, A.I. (2002). Molecular complexes of crown ethers in crystal and solutions. *Rus. J. Coord. Chem.*, 28(3), 153–162. <https://doi.org/10.1023/A:1014729400394>.
63. Steinborn, D., Gravenhorst, O., Hartung, H., Baumeister, U. (1997). Synthesis, Reactivity, and Structure of $[\text{H}_{13}\text{O}_6][\text{PtCl}_5(\text{H}_4\text{O}_2)] \cdot 2(18\text{CR}6)$: a crown ether complex of pentachloroaquaplatinic acid with an $[\text{H}_{13}\text{O}_6]^+$ cation in cage of three crown ether molecules. *Inorg. Chem.* 36(10), 2195–2199. <https://doi.org/10.1021/ic9614780>.

64. Guseva, E.V., Buslaeva, T.M., Grishin, E.I., Zinkicheva, T.T. (2015). Influence of Solvents on Protolytic and Aggregation Properties of Aminomethylated Calix[4]resorcine. *Macroheterocycles*, 8 (4), 415–423. <https://doi.org/10.6060/mhc151081g>.
65. Guseva, E.V., Grishin, E.I., Grishin, P.V. (2015). Aggregation properties of N-functionalized calix[4]resorcinol in ethanol. *Bulletin of the Technological University*, 18 (20), 36–37 (in Russ.).
66. Guseva, E.V., Grishin, E.I., Sitalo, A.V. (2015). Study of self-organization of amino-containing calix[4]resorcinol by conductometry. *Bulletin of the Technological University*, 18(20), 45–46 (in Russ.).
67. Guseva, E.V., Grishin, E.I., Potapova, A.V., Grishin, P.V. (2015). Study of the aggregation properties of amino-containing calix[4]resorcinol using dynamic light scattering. *Bulletin of the Technological University*, 18(20), 41–42 (in Russ.).
68. Konovalov, A.I., Antipin, I.S., Mustafina, A.R., Solovyova, S.E., Podyachev, S.N. (2004). Design and Ionophore Properties of Some Macrocyclic Calixarene-Based Ligands. *Rus. J. Coord. Chem.* 30(4). 227–244. <http://dx.doi.org/10.1023/B:RUCO.0000022798.77325.c3>.
69. Peter, F., Gross, M., Hosseini, M.W., Sessions, R.B. (1981). Redox properties and stability constants of anion complexes. An electrochemical study of the complexation of metal hexacyanide anions by polyammonium macrocyclic receptor molecules. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (20), 1067–1068. <https://doi.org/10.1039/C39810001067>.
70. MacNicol, D.D., MacKendrick, J.J., Wilson, D.R. (1978). Clathrates and molecular inclusion phenomena. *Chem.Soc.Rev.*, 7(1), 65–87. <https://doi.org/10.1039/CS9780700065>.
71. Xu, W., Rourke, J.P., Vittal, J.J., Puddephatt, R.J. (1993). Anion inclusion by a calix[4]arene complex: A contrast between tetranuclear gold(I) and copper(I) complexes. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (2), 145–147. <https://doi.org/10.1039/C39930000145>.
72. Gubaidullin, A.T. (2005). *Amphiphilic properties and crystal packing of small molecules of organic compounds* (Doctoral dissertation). Kazan: Institute of Organic and Physical Chemistry named after. A.E. Arbuzov Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences (in Russ.).
73. Morris, D.J., Clarkson, G.J., Wills, M. (2009). Insights into Hydrogen Generation from Formic Acid Using Ruthenium Complexes. *Organometallics*, 28(14), 4133–4140. <http://dx.doi.org/10.1021/om900099u>.
74. Hetterscheid D.G.H., De Bruin B. (2006). Open-shell rhodium and iridium species in (catalytic) oxygenation reactions. *J. Mol. Catalysis A: Chem.*, 251(1–2), 291–296. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.02.009>.
75. Moszner, M. (2004). Water replacement on decaqua-di-rhodium(II)-cation; synthesis of superoxo and peroxo rhodium(III) complexes with N-donor ligands. *Inorg. Chim. Acta*, 357. 3613–3620. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2004.04.021>.
76. Wayland, B.B., Newman, A.R. (1981). Dioxygen and Nitric Oxide Complexes of Rhodium Porphyrins. *Inorg. Chem.*, 20(9), 3093–3097. <https://doi.org/10.1021/ic50223a067>.
77. Raynor, J.B., Gillard, R.D., Pedrosa de Jesus, J.D. (1982). Paramagnetic Dioxygen Complexes of Rhodium. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (6), 1165–1166. <https://doi.org/10.1039/DT9820001165>.
78. Wayland, B.B., Newman, A.R. (1979). Dioxygen Complexes of Rhodium Porphyrins. *J. Am. Chem. Soc.*, 101(21), 6472–6473. <https://doi.org/10.1021/ja00515a073>.
79. Vaska, L. (1976). Dioxygen–Metal Complexes: Toward a Unified View. *Acc. Chem. Res.*, 9(5), 175–183. <https://doi.org/10.1021/ar50101a002>.
80. Martin, P.S., Webb, T.R., Robbins, G.A., Fanwick, R.E. (1979). Polarized Electronic Absorption Spectra for Dirhodium (II) Tetraacetate Dihydrate. *Inorg. Chem.*, 18(2), 475–478.
81. Kataoka, Y., Kitagawa, Y., Saito, T., Nakanishi, Y., Sato, K., Miyazaki, Y. (2011). Theoretical study of absorption spectrum of dirhodium tetracarboxylate complex $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ in aqueous solution revisited. *Supramolecular Chemistry*, 23(3–4), 329–336. <https://doi.org/10.1080/10610278.2010.534553>.

82. Zhang, X.X., Wayland, B.B. (2000). Sterically Demanding Diporphyrin Ligands and Rhodium(II) Porphyrin Bimetallo-radical Complexes. *Inorg. Chem.*, 39(23), 5318–5325. <https://doi.org/10.1021/ic0006302>.