



Материалы с новыми функциональными свойствами

УДК 546.924+546.97+547.565+54.384 (541.49):661.897: 579.66+620.193.8:544.476.2

DOI: 10.25514/CHS.2024.2.27006

Сравнительная оценка состава и свойств соединений родия и платины с P(III)-производными каликс[4]резорцинов

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: 09.09.2024 г; после доработки: 04.12.2024 г.; принята в печать: 06.12.2024 г.

Аннотация – Проведена сравнительная оценка влияния исходных соединений – производных каликс[4]резорцинов, содержащих функциональные группы по нижнему ободу молекулы (арилдифенилфосфины либо арилтрифенилфосфониобромиды или арилдиэтиламинодифенилфосфониобромиды), растворителей (ацетон, этанол) и соединений металлов {RhCl₃·nH₂O, [Rh₂(AcO)₄ 2H₂O], PtCl₄} на состав и строение супрамолекулярных комплексов. Установленные закономерности по совместному влиянию органических сред, соединений металлов, P(III)-производных каликс[4]резорцинов на образование продуктов и наблюдаемая зависимость между функциональными свойствами супрамолекулярных комплексов и их составом и строением открывают новые возможности для получения соединений с заранее программируемыми свойствами.

Ключевые слова: P(III)-производные каликс[4]резорцинов, родий, платина, ацетон, этанол, супрамолекулярные комплексы, синтез, состав, строение, функциональные свойства.

Materials with new functional properties

UDC 546.924+546.97+547.565+54.384 (541.49):661.897: 579.66+620.193.8:544.476.2

DOI: 10.25514/CHS.2024.2.27006

Comparative assessment of the composition and properties of rhodium and platinum compounds with P(III)-derivatives of calix[4]resorcins

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: September 09, 2024; Revised: December 4, 2024; Accepted: December 6, 2024

Abstract – A comparative assessment of the effect on the composition and structure of supramolecular complexes of initial compounds – derivatives of calix[4]resorcins containing functional groups along the lower rim of the molecule (aryldiphenylphosphines or aryltriphenylphosphoniobromides or aryldiethylaminodiphenylphosphoniobromides), solvents (acetone, ethanol) and metal compounds $\{\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, $\text{PtCl}_4\}$. The established patterns of the combined effect of organic media, metal compounds, P(III)-derivatives of calix[4]resorcinol on the formation of products and the observed dependence between the functional properties of supramolecular complexes and their composition and structure open up new possibilities for obtaining compounds with pre-programmed properties.

Keywords: P(III)-derivatives of calix[4]resorcins, rhodium, platinum, acetone, ethanol, supramolecular complexes, synthesis, composition, structure, functional properties.

ВВЕДЕНИЕ

Соединения платиновых металлов (**ПМ**) проявляют значительную каталитическую активность к большинству химических процессов. В качестве примера можно привести дегидрирование муравьиной кислоты в присутствии, в том числе, соединений **ПМ** [1–2], позволяющее получать молекулярный водород, признанный одним из наиболее перспективных альтернативных источников энергии, безвредных для окружающей среды [3–4]. При этом побочный продукт (углекислый газ) может использоваться как исходное вещество в химических производствах [5].

Другим примером могут являться реакции полимеризации, в частности, получение полимеров винилового ряда, составляющих основу композиционных и лакокрасочных материалов, необходимых для различных сфер жизнедеятельности. Контролируемый синтез полимеров с заданной молекулярной массой (**ММ**) и узким молекулярно-массовым распределением (**ММР**) важен для получения материалов с заданным набором свойств, что достигается часто при помощи каталитических иницирующих систем с использованием комплексов переходных металлов, например, рутения, осмия и меди [6] или родия [7]. Другой аспект использования соединений **ПМ** – в качестве биоактивных препаратов, например, антиканцерогенных [8–9].

В большинстве случаев в качестве катализаторов либо промоторов реакции, биоактивных препаратов и т.д. выступают комплексные соединения, для которых свойства зависят от взаимовлияния 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 либо положения заместителей. Одними из таких лигандов являются каликс[4]резорцины (**КР**), функционализированные Р(III)–содержащими фрагментами [10], позволяющие создавать новые функциональные супрамолекулы [11].

Для соединений Р(III) характерна способность выступать в качестве регуляторов активности и стабильности каталитически активной частицы, благодаря бифильности атома фосфора [12], и также в качестве матрицы в

каталитическом процессе, определяя его селективность. В реакциях при координации двух и более фосфиновых лигандов доминирующая роль принадлежит стерическим эффектам. Например, объемные третичные фосфины экранируют ион металла, что приводит к стабилизации степени окисления иона металла в соединениях, при этом мерой стерического объема выступает конический угол фосфинового лиганда [13].

В ряде работ ранее, например, в [14–18], получены и изучены комплексные соединения родия и платины с производными каликс[4]резорцинов **KP1–KP3**, с различными P(III)–содержащими фрагментами (рис. 1). Соединения **KP1–KP3** (рис 1) представляют собой производные каликс[4]резорцинов с различными P(III)–содержащими фрагментами [10, 19]. **KP1** (рис. 1) является производным каликс[4]резорцина, в котором по нижнему оболу молекулы введены четыре арилдифенилфосфиновые группы. Соединения **KP2–KP3** относятся к супрамолекулярным квазифосфониевым солям, в которых по нижнему оболу супрамолекулы содержатся солевые структуры в виде групп $[\text{Ar}-\text{PPh}_3]^+\text{Br}^-$ и $[\text{Ar}-\text{P}(\text{Ph}_2)\text{N}(\text{Et}_2)]^+\text{Br}^-$ (рис 1).

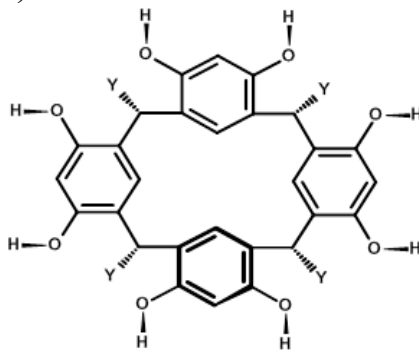


Рис. 1. Структурные формулы **KP1–KP3** (конформация «кресло», *rcctt*-изомер): **KP1** – $\text{Y} = \text{Ar}-\text{PPh}_2$; **KP2** – $\text{Y} = [\text{Ar}-\text{PPh}_3]^+\text{Br}^-$; **KP3** – $\text{Y} = [\text{Ar}-\text{P}(\text{Ph}_2)\text{N}(\text{Et}_2)]^+\text{Br}^-$; **KP2'** – $\text{Y} = \text{Ar}-\text{PPh}_2$; **KP3'** – $\text{Y} = \text{Ar}-\text{P}(\text{Ph})\text{N}(\text{Et}_2)$

Fig. 1. Structural formulas of KR (“armchair” conformation, *rcctt* isomer): **KR1** – $\text{Y} = \text{Ar}-\text{PPh}_2$; **KR2** – $\text{Y} = [\text{Ar}-\text{PPh}_3]^+\text{Br}^-$; **KR3** – $\text{Y} = [\text{Ar}-\text{P}(\text{Ph}_2)\text{N}(\text{Et}_2)]^+\text{Br}^-$; **KR2'** – $\text{Y} = \text{Ar}-\text{PPh}_2$; **KR3'** – $\text{Y} = \text{Ar}-\text{P}(\text{Ph})\text{N}(\text{Et}_2)$

Изучение лигандного поведения супрамолекулярных квазифосфониевых солей в реакциях с ионами родия и платины позволило сравнить свойства фосфиновых и фосфониевых групп. P,N–функциональные центры обладают свойствами мягкого и жесткого оснований и способны к направленной организации координационной сферы иона металла, построению полиядерных систем, перераспределению функций в каталитическом цикле, что является весьма актуальным. Соединения **KP2'–KP3'** являются продуктами внутрисферных превращений лигандов **KP2–KP3** в результате реакций комплексообразования, речь о которых пойдет далее.

Основным объектом исследований являлся $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (соединение **1**). $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (соединение **2**) использовалось для изучения зависимости реакции от связей металл–металл и стерического фактора при участии более объемных, чем хлорид-ионы, ацетат-ионов. Для выявления отличий в характере

взаимодействия разных хлоридных систем и разных ионов металлов представлены экспериментальные данные по взаимодействию PtCl_4 (соединение **3**) с **KP1–KP3**. По результатам исследований сделан вывод, что значительное влияние на образование стабильных продуктов, состав и строение в реакциях соединений **1–3** с вышеозначенными лигандами оказывает природа растворителя. Немаловажным фактором являются кислотные свойства соединения **ПМ**. Некоторые из синтезированных соединений изучены на предмет проявления каталитической, бактерицидной и антиоксидантной активности [20–23].

Цель настоящей работы – проведение сравнительной оценки состава и строения новых синтезированных функциональных соединений в зависимости от применяемых в реакциях лигандов, растворителей и соединений **ПМ**, а также исследование функциональных свойств выделенных супрамолекулярных комплексов в зависимости от их строения и состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики соединений **1–2** подробно описаны в [24]. Соединение **3** – тетрахлорид платины (PtCl_4), мелкодисперсный светло-коричневый; получен согласно [25]. Характеристики соединения **3**:

- $T_{\text{разл.}} = 370^\circ\text{C}$; выход 50÷70%.
- Состав (%): PtCl_4 . Найдено, %: Cl 42,14, Pt 57,86.

Вычислено, %: Cl 42,14, Pt 57,86. ИКС, $\text{v}/\text{см}^{-1}$: 350÷310 (Pt–Cl) [26].

Перед использованием соединения **1–3** осушали цеолитами в вакуумном эксикаторе.

Исходные лиганды тетрадифенилфосфинфункционализированный каликс[4]резорцин **KP1** и квазифосфониевые супрамолекулярные соли **KP2–KP3** синтезированы авторами [10, 19]. Структурные формулы обсуждаемых лигандов представлены на рисунках 1–2. Структурные формулы комплексных соединений родия и платины подробно представлены в разделе «Результаты и их обсуждение». Ряд физико-химических характеристик синтезированных соединений представлен ранее, в работах [14–18]. Поскольку синтезируемые соединения сложны по составу и строению, то ряд их уточненных характеристик представлены в данной работе (см. ниже) и идентифицировался согласно ряду работ [26–33, 35–37, 43–51]. Все ароматические радикалы $-\text{C}_6\text{H}_5$ (Ph), $-\text{C}_6\text{H}_4-$, входящие в системы **KP1**, **KP**, **KP3**, **KP2'**, **KP3'** обозначены при характеристизации как Ag.

За протеканием реакции осуществлялся контроль с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ); индивидуальность продуктов подтверждалась методом ТСХ, а также по $T_{\text{пл}}$ ($T_{\text{разл.}}$) продуктов реакции и исходных веществ. ТСХ проводили на пластинках «Silufol-UV–254» (254 нм), проявляя с помощью УФ облучения. Использовался метод колоночной хроматографии (силикагель марки Lancaster в качестве неподвижной фазы, диаметр частиц 0,035–0,070 мм, размер пор 60 Å).

Подробные характеристики приборов, на которых проводился спектральный и физико-химический анализ синтезированных соединений, а

также условия съемки и проведения исследований, приведены подробно в работе [24].

Соединение $\{\mathbf{KP1} \cdot 4[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{O}_2^-)2(\text{Cl}^-)]\}$ (**4**) или октахлоротетрапероксо- $\{(4,6,10,12,16,18,22,24\text{-октагидрокси-}2,8,14,20\text{-тетра[пара-(дифенилфосфино)-фенил]пентацикло[19.3.1.1}^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}\text{]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23\text{-додекаен}}\})\text{тетрародий(III)}$. Характеристики **4**:

- Состав, %: $\text{C}_{100}\text{H}_{76}\text{Cl}_8\text{O}_{16}\text{P}_4\text{Rh}_4$. Найдено, %: C 51,03, H 3,28, Cl 12,10, P 5,22, Rh 17,92. Вычислено, %: C 51,02, H 3,23, Cl 12,07, P 5,27, Rh 17,52.
- ИКС, $\text{v}/\text{см}^{-1}$: 3180 $\text{v}(\text{O-H})_{\text{rez}}$; 3061 $\text{v}(\text{CH})_{\text{Ar}}$; 2854 $\text{v}(\text{CH})_{\text{CH}}$; 1599 $\text{v}(\text{CC})_{\text{Ar}}$; 1403, 1305 $\text{v}(\text{P-Ar})+\delta(\text{CH})_{\text{CH}}$; 1160 1157, 1118, $\{\text{v}(\text{Ar}), \text{v}(\text{CH})_{\text{CH}}, \text{v}(\text{CC}), \text{v}(\text{C}_{\text{Ar}}\text{O}), \text{v}(\text{CH})_{\text{Ar}}\}+\text{v}(\text{CCC})_{\text{Ar}}+\delta[\text{P}(\text{Ar})]$; 1027 $\text{v}(\text{OO})$; 1087, 1017, 997, 975 $\{\delta[\text{P}(\text{Ar})]+\delta(\text{Ar}), \text{v}(\text{CH})_{\text{CH}}, \text{v}(\text{CC}), \text{v}(\text{CO}_{\text{Ar}}), \text{v}(\text{CCC})_{\text{Ar}}, \text{v}(\text{CCO})_{\text{Ar}}\}$; 846, 837, 800, 790, 745, 695, 617 $\{\text{v}(\text{Ar}), \text{v}(\text{COC})_{\text{Ar}}, \text{v}(\text{CC})_{\text{Ar}}, \delta(\text{CH})_{\text{Ar}}\} + \text{v}(\text{P-C}_{\text{Ar}}), \delta(\text{PC}_{\text{Ar}})$; 538, 420, 399, 304, 266, 253 $\{\text{v}(\text{P-C}_{\text{Ar}}), \delta(\text{PC}_{\text{Ar}}) + \delta(\text{CCC})_{\text{Ar}}, \delta(\text{CCO})_{\text{Ar}} + (\text{macrocyclic vibrations})\}$; 335 $\text{v}(\text{Rh-Cl}_{\text{term}})$; 225, 210 $\text{v}(\text{Rh-P})$.
- ЯМР¹H (диметилсульфоксид DMSO-d₆, CHCl₃-d), $\delta/\text{м.д.}$: 5,81 с (4H, CH); 5,77, 5,78 2с (2H, *o*-C₆H₂), 5,83, 5,92 2с (2H, *m*-C₆H₂), 6,21–6,39 м (2H, *o*-C₆H₂; 2H, *m*-C₆H₂); 7,38–7,69 м (56H_(аром)); 8,95 уш. с (8H, OH).
- ЯМР³¹P: $\delta_{\text{P}} = 26,12$ м.д., $^1J_{\text{Rh-P}} = 208$ Гц. Масс-спектр: m/z 2352 [MM]⁰.
- ЭПР: для $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{O}_2^-)] - g_1 = 2,103, g_2=2,028, g_3 = 1,974, \langle g \rangle = 2,035$; для резорцид-радикала $g = 2,0038$.

Соединение $\{\mathbf{KP1} \cdot [\text{Rh}_2\text{Cl}_6]\}$ (**5**) или гексахлоро $\{(4,6,10,12,16,18,22,24\text{-октагидрокси-}2,8,14,20\text{-тетра[пара-(дифенилфосфино)фенил]пентацикло[19.3.1.1}^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}\text{]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23\text{-додекаен}}\})\text{диродий(III)}$. Характеристики **5**:

- Состав, %: $\text{C}_{100}\text{H}_{76}\text{Cl}_6\text{O}_8\text{P}_4\text{Rh}_2$. Найдено, %: C 58,30, H 3,5, Cl 10,5, P 6,72, Rh 10,00. Вычислено, %: C 57,83, H 3,66, Cl 10,27, P 5,98, Rh 9,93.
- ИКС, $\text{v}/\text{см}^{-1}$: 3171 $\text{v}(\text{O-H})_{\text{rez}}$; 3061 $\text{v}(\text{CH})_{\text{Ar}}$; 2854 $\text{v}(\text{CH})_{\text{CH}}$; 1599 $\text{v}(\text{CC})_{\text{Ar}}$; 1403, 1305 $\text{v}(\text{P-Ar})+\delta(\text{CH})_{\text{CH}}$; 1160, 1157, 1120 $\{\text{v}(\text{Ar}), \text{v}(\text{CH})_{\text{CH}}, \text{v}(\text{CC}), \text{v}(\text{C}_{\text{Ar}}\text{O}), \text{v}(\text{CH})_{\text{Ar}}\}+\text{v}(\text{CCC})_{\text{Ar}}+\delta[\text{P}(\text{Ar})]$; 1088, 1017, 998, 975, 933 $\{\delta[\text{P}(\text{Ar})]+\delta(\text{Ar}), \text{v}(\text{CH})_{\text{CH}}, \text{v}(\text{CC}), \text{v}(\text{CO}_{\text{Ar}}), \text{v}(\text{CCC})_{\text{Ar}}, \text{v}(\text{CCO})_{\text{Ar}}\}$; 846, 837, 800, 750, 693, 617 $\{\text{v}(\text{Ar}), \text{v}(\text{COC})_{\text{Ar}}, \text{v}(\text{CC})_{\text{Ar}}, \delta(\text{CH})_{\text{Ar}}\}+\text{v}(\text{P-C}_{\text{Ar}}), \delta(\text{PC}_{\text{Ar}})$; 538, 420, 399, 304, 266, 253 $\{\text{v}(\text{P-C}_{\text{Ar}}), \delta(\text{PC}_{\text{Ar}}) + \delta(\text{CCC})_{\text{Ar}}, \delta(\text{CCO})_{\text{Ar}} + (\text{macrocyclic vibrations})\}$; 360, 339 $\text{v}(\text{Rh-Cl}_{\text{term}})$; 288 $\text{v}(\text{Rh-}\mu\text{-Cl})$; 205, 191 $\text{v}(\text{Rh-P})$.
- ЯМР¹H (DMSO-d₆, CHCl₃-d), $\delta/\text{м.д.}$: 5,81 с (4H, CH); 5,77, 5,79 2с (2H, *o*-C₆H₂); 5,83, 5,92 2с (2H, *m*-C₆H₂); 6,21–6,39 м (2H, *o*-C₆H₂; 2H, *m*-C₆H₂); 7,6–7,9 м (56H_(аром)); 8,55 уш. с (8H, OH).
- ЯМР³¹P: $\delta_{\text{P}} = 25,98$ м.д., $^1J_{\text{Rh-P}} = 163$ Гц. Масс-спектр: m/z 2075 [MM]⁰.

Соединение $\{\mathbf{KP2} \cdot [\text{Rh}_2\text{Cl}_6]\}$ (**8**) или гексахлоро $\{(4,6,10,12,16,18,22,24\text{-октагидрокси-}2,8,14,20\text{-тетра[пара-(дифенилфосфино)фенил]пентацикло[19.3.1.1}^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}\text{]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23\text{-додекаен}}\})\text{диродий(III)}$. Характеристики **8**:

- Состав, %: $C_{100}H_{76}Cl_6O_8P_4Rh_2$. Найдено, %: C 58,30, H 3,5, Cl 10,5, P 6,72, Rh 10,00. Вычислено, %: C 57,83, H 3,66, Cl 10,27, P 5,98, Rh 9,93.
- ИКС, v/cm^{-1} : 3400, 3230 $v(O-H)_{rez}$; 3061 $v(CH)_{Ar}$; 2854 $v(CH)_{CH}$; 1620 $v(CC)_{Ar}$; 1302, 1468, 1390 $v(P-Ar)+\delta(CH)_{CH}$; 1157, 1163, 1120 $\{v(Ar), v(CH)_{CH}, v(CC), v(C_{Ar}O), v(CH)_{Ar}\}+v(CCC)_{Ar}+\delta[P(Ar)]$; 1088, 1019, 998, 975, 933 $\{\delta[P(Ar)]+\delta(Ar), v(CH)_{CH}, v(CC), v(CO_{Ar}), v(CCC)_{Ar}, v(CCO)_{Ar}\}$; 846, 837, 800, 723, 695 $\{v(Ar), v(COC)_{Ar}, v(CC)_{Ar}, \delta(CH)_{Ar}\}+v(P-C_{Ar}), \delta(PC_{Ar})$; 536, 436, 266, 248, 225, 171 $\{v(P-C_{Ar}), \delta(PC_{Ar}) + \delta(CCC)_{Ar}, \delta(CCO)_{Ar} + (macrocyclic vibrations)\}$; 340, 320 $v(Rh-Cl_{term})$; 274 $v(Rh-\mu-Cl)$; 204, 191 $v(Rh-P)$.
- ЯМР¹H (DMSO-d₆, CHCl₃-d), δ /м.д.: 5,81 с (4H, CH); 5,77, 5,79 2с (2H, o-C₆H₂); 5,83, 5,92 2с (2H, m-C₆H₂); 6,21–6,39 м (2H, o-C₆H₂; 2H, m-C₆H₂); 7,6–7,9 м (56H_(аром)); 8,55 уш. с (8H, OH).
- ЯМР³¹P: $\delta_P = 25,78$ м.д., $^1J_{Rh-P} = 163$ Гц. Масс-спектр: m/z 2075 [MM]⁰.

Соединение $\{KP3' \cdot [Rh_2Cl_6]\}$ (9) или гексахлоро(4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-2,8,14,20-тетра[пара-(фенил(диэтиламино)фосфино)фенил]пента-цикло[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)диродий(III). Характеристики 8:

- Состав (%): $C_{92}H_{96}Cl_6N_4O_8P_4Rh_2$. Найдено, %: C 54,93, H 5,45, Cl 11,61, N 3,06, P 6,76, Rh 11,23. Вычислено, %: C 57,29, H 4,98, Cl 11,05, N 2,91, P 6,44, Rh 10,69.
- ИКС, v/cm^{-1} : 3200 $v(O-H)_{rez}$; 3061 $v(CH)_{Ar}$; 2854 $v(CH)_{CH}$; 1600 $v(CC)_{Ar}$; 1301, 1480, 1390 $v(P-Ar) + \delta(CH)_{CH}$; 1162, 1155, 1140 $\{v(Ar), v(CH)_{CH}, v(CC), v(C_{Ar}O), v(CH)_{Ar}\}+v(CCC)_{Ar}+\delta[P(Ar)]$; 1087, 1015/ 1025 $\{\delta[P(Ar)] + \delta(Ar), v(CH)_{CH}, v(CC), v(CO_{Ar}), v(CCC)_{Ar}, v(CCO)_{Ar}/ v(PNC)\}$; 855, 830, 800, 761, 759, 710, 690/ 948 $\{v(Ar), v(COC)_{Ar}, v(CC)_{Ar}, \delta(CH)_{Ar}\}+v(P-C_{Ar}), \delta(PC_{Ar})/ v(NCC)$; 495, 471, 250, 229, 171, 115 $\{v(P-C_{Ar}), \delta(PC_{Ar}) + \delta(CCC)_{Ar}, \delta(CCO)_{Ar} + (macrocyclic vibrations)\}$; 350, 335 $v(Rh-Cl_{term})$; 270 $v(Rh-\mu-Cl)$; 212, 200 $v(Rh-P)$.
- ЯМР¹H (DMSO-d₆), δ , м.д.: 0,71 т (24H, N-CH₂CH₃); 2,09 с (16H, N-CH₂CH₃); 5,71 с (4H, CH); 5,77, 5,81 2с (2H, o-C₆H₂); 5,84, 5,92 2с (2H, m-C₆H₂); 6,21–6,39 м (2H, o-C₆H₂; 2H, m-C₆H₂); 7,48–7,6 м (36H_(аром)); 8,85 уш с (8H, OH).
- ЯМР³¹P: $\delta_P = 71,00$ м.д., $^1J_{Rh-P} = 140$ Гц.

Соединение $\{KP1 \cdot 2[Rh_2(AsO)_4]\}$ (6) октаацетато(4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-2,8,14,20-тетра[пара(дифенилфосфино)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)тетрародий(II). Характеристики 6:

- Состав (%): $C_{116}H_{100}O_{24}P_4Rh_4$. Найдено, %: C 55,70, H 4,70, P 5,30, Rh 17,40. Вычислено, %: C 57,71, H 4,15, P 5,14, Rh 17,08.
- ИКС, v/cm^{-1} : 3357 $v(O-H)_{rez}$; 3061 $v(CH)_{Ar}$; 2854 $v(CH)_{CH}$; 1598, 1520, 1575 $v(CC)_{Ar}, v_{as}(COO)$; 1438, 1307, 1401 $v(P-Ar) + \delta(CH)_{CH} + v_s(COO)$; 1160, 1154, 1120 $\{v(Ar), v(CH)_{CH}, v(CC), v(C_{Ar}O), v(CH)_{Ar}\} + v(CCC)_{Ar} + \delta[P(Ar)]$; 1094, 1019, 998, 977, 932 $\{\delta[P(Ar)] + \delta(Ar), v(CH)_{CH}, v(CC), v(CO_{Ar}), v(CCC)_{Ph}, v(CCO)_{Ph}\}$; 846, 837, 801, 793, 721, 695 $\{v(Ar), v(COC)_{Ar}, v(CC)_{Ar}, \delta(CH)_{Ar}\} +$

- $\nu(\text{P}-\text{C}_{\text{Ar}})$, $\delta(\text{PC}_{\text{Ar}})$; 540, 475, 448, 432, 317, 302, 270, 256, 248, 201, 128, 120 $\{\nu(\text{P}-\text{C}_{\text{Ar}})$, $\delta(\text{PC}_{\text{Ar}}) + \delta(\text{CCC})_{\text{Ar}}$, $\delta(\text{CCO})_{\text{Ar}} + (\text{macrocyclic vibrations})\}$; 336 $\nu_{\text{s}}(\text{Rh}-\text{O})$; 378 $\nu_{\text{as}}(\text{Rh}-\text{O})$; 233, 220 $\nu(\text{Rh}-\text{P})$. СКР, cm^{-1} : 316, 349 $\nu(\text{Rh}-\text{Rh})$.
- ЯМР¹H (DMSO-d₆, CHCl₃-d), δ , м.д.: 2,2 с (12H, ^{Ac}CH₃); 2,05 с (12H, ^{Ac}CH₃); 5,81 с (4H, CH); 5,77, 5,81 2с (2H, *o*-C₆H₂); 5,83, 5,92 2с (2H, *m*-C₆H₂); 6,21–6,37 м (2H, *o*-C₆H₂; 2H, *m*-C₆H₂); 7,3–7,8 м (56H_(аром)); 8,75 уш с (8H, OH).
 - ЯМР³¹P: $\delta_{\text{P}} = 25,00$ м.д., $^1J_{\text{Rh}-\text{P}} = 213$ Гц. Масс-спектр: m/z 2412 [MM]⁰

Соединение {**КР2'**·2[Rh₂(AcO)₄]} (**10**) или октаацетато(4,6,10,12,16,18, 22,24-Октагидрокси-2,8,14,20-тетра[пара-(дифенил-фосфино)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)тетрародий(II). Характеристики **10**:

- Состав (%): C₁₁₆H₁₀₀O₂₄P₄Rh₄. Найдено, %: C 55,80, H 4,50, P 5,34, Rh 17,70. Вычислено, %: C 57,71, H 4,15, P 5,14, Rh 17,08.
- ИКС, ν/cm^{-1} : 3400, 3175 $\nu(\text{O}-\text{H})_{\text{rez}}$; 3061 $\nu(\text{CH})_{\text{Ar}}$; 2854 $\nu(\text{CH})_{\text{CH}}$; 1588, 1510, 1550 $\nu(\text{CC})_{\text{Ar}}$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$; 1462,1305, 1400 $\nu(\text{P}-\text{Ar}) + \delta(\text{CH})_{\text{CH}} + \nu_{\text{s}}(\text{COO})$; 1160, 1154, 1109 $\{\nu(\text{Ar})$, $\nu(\text{CH})_{\text{CH}}$, $\nu(\text{CC})$, $\nu(\text{C}_{\text{Ar}}\text{O})$, $\nu(\text{CH})_{\text{Ar}}\} + \nu(\text{CCC})_{\text{Ar}} + \delta[\text{P}(\text{Ar})]$; 1085,1050,1011,956,900 $\{\delta[\text{P}(\text{Ar})] + \delta(\text{Ar})$, $\nu(\text{CH})_{\text{CH}}$, $\nu(\text{CC})$, $\nu(\text{CO}_{\text{Ar}})$, $\nu(\text{CCC})_{\text{Ph}}$, $\nu(\text{CCO})_{\text{Ph}}\}$; 847, 830, 800, 780, 722, 700 $\{\nu(\text{Ar})$, $\nu(\text{COC})_{\text{Ar}}$, $\nu(\text{CC})_{\text{Ar}}$, $\delta(\text{CH})_{\text{Ar}}\} + \nu(\text{P}-\text{C}_{\text{Ar}})$, $\delta(\text{PC}_{\text{Ar}})$; 550, 530, 490, 461,430,412, 329, 203 $\{\nu(\text{P}-\text{C}_{\text{Ar}})$, $\delta(\text{PC}_{\text{Ar}}) + \delta(\text{CCC})_{\text{Ar}}$, $\delta(\text{CCO})_{\text{Ar}} + (\text{macrocyclic vibrations})\}$; 352, 342 $\nu_{\text{s}}(\text{Rh}-\text{O})$; 387, 379 $\nu_{\text{as}}(\text{Rh}-\text{O})$; 228, 216 $\nu(\text{Rh}-\text{P})$. СКР, cm^{-1} : 318, 349 $\nu(\text{Rh}-\text{Rh})$.
- ЯМР¹H (DMSO-d₆, CHCl₃-d), δ , м.д.: 2,05 с (12H, ^{Ac}CH₃); 2,17 с (12H, ^{Ac}CH₃); 5,81 с (4H, CH); 5,77, 5,81 2с (2H, *o*-C₆H₂); 5,83, 5,92 2с (2H, *m*-C₆H₂); 6,21–6,37 м (2H, *o*-C₆H₂; 2H, *m*-C₆H₂); 7,3–7,8 м (56H_(аром)); 8,75 уш с (8H, OH).
- ЯМР³¹P: $\delta_{\text{P}} = 24,00$ м.д., $^1J_{\text{Rh}-\text{P}} = 235$ Гц. Масс-спектр: m/z 2412 [MM]⁰

Соединение {**КР3'**·2[Rh₂(AcO)₄]} (**12**) или октаацетато(4,6,10,12,16,18, 22,24-Октагидрокси-2,8,14,20-тетра[пара-(фенил(диэтиламино)фосфино)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)тетрародий(II). Характеристики **12**:

- Состав (%): C₁₀₈H₁₂₀N₄O₂₄P₄Rh₄. Найдено, %: 50,50, H 5,63, N 2,54, P 5,63, Rh 18,70. Вычислено, %: 54,18, H 5,02, N 2,34, P 5,18, Rh 17,22.
- ИКС, ν/cm^{-1} : 3300 $\nu(\text{O}-\text{H})_{\text{rez}}$; 3061 $\nu(\text{CH})_{\text{Ar}}$; 2854 $\nu(\text{CH})_{\text{CH}}$; 1591, 1502 $\nu(\text{CC})_{\text{Ar}}$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$; 1462, 1293, 1400 $\nu(\text{P}-\text{Ar}) + \delta(\text{CH})_{\text{CH}} + \nu_{\text{s}}(\text{COO})$; 1158, 1130, 1109 $\{\nu(\text{Ar})$, $\nu(\text{CH})_{\text{CH}}$, $\nu(\text{CC})$, $\nu(\text{C}_{\text{Ar}}\text{O})$, $\nu(\text{CH})_{\text{Ar}}\} + \nu(\text{CCC})_{\text{Ar}} + \delta[\text{P}(\text{Ar})]$; 1073, 1050, 1011 /1020 $\{\delta[\text{P}(\text{Ar})] + \delta(\text{Ar})$, $\nu(\text{CH})_{\text{CH}}$, $\nu(\text{CC})$, $\nu(\text{CO})_{\text{Ar}}$, $\nu(\text{CCC})_{\text{Ar}}$, $\nu(\text{CCO})_{\text{Ar}} / \nu(\text{PNC})\}$; 846, 827, 790, 750,725, 697/ 945 $\{\nu(\text{Ar})$, $\nu(\text{COC})_{\text{Ar}}$, $\nu(\text{CC})_{\text{Ar}}$, $\delta(\text{CH})_{\text{Ar}}\} + \nu(\text{P}-\text{C}_{\text{Ar}})$, $\delta(\text{PC}_{\text{Ar}}) / \nu(\text{NCC})$; 556, 500, 490, 460, 430, 416, 255, 181, 121 $\{\nu(\text{P}-\text{C}_{\text{Ar}})$, $\delta(\text{PC}_{\text{Ar}}) + \delta(\text{CCC})_{\text{Ar}}$, $\delta(\text{CCO})_{\text{Ar}} + (\text{macrocyclic vibrations})\}$; 342 $\nu_{\text{s}}(\text{Rh}-\text{O})$; 383 $\nu_{\text{as}}(\text{Rh}-\text{O})$; 228 $\nu(\text{Rh}-\text{P})$. СКР, cm^{-1} : 308, 340 $\nu(\text{Rh}-\text{Rh})$.
- ЯМР¹H (DMSO-d₆), δ , м.д.: 0,71 т (24H, N-CH₂CH₃); 2,09 с (16H, N-CH₂CH₃); 2,15 с (12H, ^{Ac}CH₃); 2,23 с (12H, ^{Ac}CH₃); 5,71 с (4H, CH); 5,77, 5,81 2с (2H, *o*-C₆H₂); 5,84, 5,92 2с (2H, *m*-C₆H₂); 6,21–6,39 м (2H, *o*-C₆H₂; 2H, *m*-C₆H₂); 7,48–7,6 м (36H_(аром)); 8,75 уш с (8H, OH).

- ЯМР³¹P: $\delta_P = 29,76$ м.д., $^1J_{Rh-P} = 488$ Гц.

Соединение **{KP1·2[PtCl₄]}** (7) или октахлоро(4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-2,8,14,20-тетра[пара(дифенилфосфино)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)диплатина(IV). Характеристики 7:

- Состав (%): C₁₀₀H₇₆Cl₈O₈P₄Pt₂. Найдено, %: С 55,00, Н 3,75, Cl 12,25, Р 5,40, Pt 17,91. Вычислено, %: С 54,50, Н 3,45, Cl 12,90, Р 5,63, Pt 17,71.
- ИКС, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3300 $\nu(\text{O-H})_{\text{rez}}$; 3061 $\nu(\text{CH})_{\text{Ar}}$; 2854 $\nu(\text{CH})_{\text{CH}}$; 1605 $\nu(\text{CC})_{\text{Ar}}$; 1290, 1470, 1440 $\nu(\text{P-Ar}) + \delta(\text{CH})_{\text{CH}}$; 1160, 1157, 1115 $\{\nu(\text{Ar}), \nu(\text{CH})_{\text{CH}}, \nu(\text{CC}), \nu(\text{C}_{\text{Ar}}\text{O}), \nu(\text{CH})_{\text{Ar}}\} + \nu(\text{CCC})_{\text{Ar}} + \delta[\text{P}(\text{Ar})]$; 1050, 1030, 1000, 920 $\{\delta[\text{P}(\text{Ar})] + \delta(\text{Ar}), \nu(\text{CH})_{\text{CH}}, \nu(\text{CC}), \nu(\text{CO}_{\text{Ar}}), \nu(\text{CCC})_{\text{Ph}}, \nu(\text{CCO})_{\text{Ph}}\}$; 847, 837, 800, 793, 721, 695 $\{\nu(\text{Ar}), \nu(\text{COC})_{\text{Ar}}, \nu(\text{CC})_{\text{Ar}}, \delta(\text{CH})_{\text{Ar}}\} + \nu(\text{P-C}_{\text{Ar}}), \delta(\text{PC}_{\text{Ar}})$; 537, 475, 432, 317, 302, 201, 128, 120 $\{\nu(\text{P-C}_{\text{Ar}}), \delta(\text{PC}_{\text{Ar}}) + \delta(\text{CCC})_{\text{Ar}}, \delta(\text{CCO})_{\text{Ar}} + (\text{macrocyclic vibrations})\}$; 360, 339 $\nu(\text{Pt-Cl}_{\text{term}})$; 288 $\nu(\text{Pt-}\mu\text{-Cl})$; 205, 191 $\nu(\text{Pt-P})$.
- ЯМР¹H (DMSO-d₆, CHCl₃-d), δ , м.д.: 5,81 с (4H, CH); 5,79, 5,81 2с (2H, *o*-C₆H₂); 5,86, 5,92 2с (2H, *m*-C₆H₂); 6,21–6,35 м (2H, *o*-C₆H₂; 2H, *m*-C₆H₂); 7,5–7,8 м (56H_(аром)); 8,70 уш с (8 H, OH).
- ЯМР³¹P: $\delta_P = 25,47$ м.д., $^1J_{Pt-P} = 3751$ Гц. Масс-спектр: m/z 2202 [MM]⁰

Соединение **KP2'·2[PtCl₄]}** (11) октахлоро(4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-2,8,14,20-тетра[пара(дифенилфосфино)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)диплатина(IV). Характеристики 11:

- Состав (%): C₁₀₀H₇₆Cl₈O₈P₄Pt₂. Найдено, %: С 54,50, Н 3,50, Cl 12,90, Р 5,60, Pt 17,70. Вычислено, %: С 54,49, Н 3,45, Cl 12,89, Р 5,63, Pt 17,72.
- ИКС, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3405 $\nu(\text{O-H})_{\text{rez}}$; 3061 $\nu(\text{CH})_{\text{Ar}}$; 2854 $\nu(\text{CH})_{\text{CH}}$; 1601, 1504, 1485 $\nu(\text{CC})_{\text{Ar}}$; 1290, 1470, 1440 $\nu(\text{P-Ar}) + \delta(\text{CH})_{\text{CH}}$; 1187, 1163, 1109 $\{\nu(\text{Ar}), \nu(\text{CH})_{\text{CH}}, \nu(\text{CC}), \nu(\text{C}_{\text{Ar}}\text{O}), \nu(\text{CH})_{\text{Ar}}\} + \nu(\text{CCC})_{\text{Ar}} + \delta[\text{P}(\text{Ar})]$; 1074, 1047, 1023, 1009, 956, 926 $\{\delta[\text{P}(\text{Ar})] + \delta(\text{Ar}), \nu(\text{CH})_{\text{CH}}, \nu(\text{CC}), \nu(\text{CO}_{\text{Ar}}), \nu(\text{CCC})_{\text{Ph}}, \nu(\text{CCO})_{\text{Ph}}\}$; 848, 837, 800, 752, 728, 693 $\{\nu(\text{Ar}), \nu(\text{COC})_{\text{Ar}}, \nu(\text{CC})_{\text{Ar}}, \delta(\text{CH})_{\text{Ar}}\} + \nu(\text{P-C}_{\text{Ar}}), \delta(\text{PC}_{\text{Ar}})$; 555, 533, 497, 479, 464, 433, 411, 190 $\{\nu(\text{P-C}_{\text{Ar}}), \delta(\text{PC}_{\text{Ar}}) + \delta(\text{CCC})_{\text{Ar}}, \delta(\text{CCO})_{\text{Ar}} + (\text{macrocyclic vibrations})\}$; 390, 365, 344 $\nu(\text{Pt-Cl}_{\text{term}})$; 262 $\nu(\text{Pt-}\mu\text{-Cl})$; 232, 225 $\nu(\text{Pt-P})$.
- ЯМР¹H (DMSO-d₆), δ , м.д.: 5,80 с (4H, CH); 5,79, 5,82 2с (2H, *o*-C₆H₂); 5,85, 5,94 2с (2H, *m*-C₆H₂); 6,21–6,35 м (2H, *o*-C₆H₂; 2H, *m*-C₆H₂); 7,43–7,52 м (56H_(аром)); 8,78 уш с (8H, OH).
- ЯМР³¹P: $\delta_P = 46,55$ м.д., $^1J_{Pt-P} = 593$ Гц. Масс-спектр: m/z 2202 [MM]⁰.

Соединение **{KP3'·2[PtCl₄]}** (13) или октахлоро(4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-2,8,14,20-тетра[пара(фенил(диэтиламино)фосфино)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)диплатина(IV). Характеристики 13:

- Состав (%): C₉₂H₉₆Cl₈O₈N₄P₄Pt₂. Найдено, %: С 47,45, Н 4,60, Cl 13,65, N 2,65, Р 6,00, Pt 18,95. Вычислено, %: 50,60; Н 4,40, Cl 13,02, N 2,57, Р 5,68, Pt 17,87.

- ИКС, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3400 $\nu(\text{O-H})_{\text{rez}}$; 3061 $\nu(\text{CH})_{\text{Ar}}$; 2854 $\nu(\text{CH})_{\text{CH}}$; 1600, 1565 $\nu(\text{CC})_{\text{Ar}}$; 1310, 1472, 1394 $\nu(\text{P-Ar}) + \delta(\text{CH})_{\text{CH}}$; 1180, 1170, 1120 $\{\nu(\text{Ar}), \nu(\text{CH})_{\text{CH}}, \nu(\text{CC}), \nu(\text{C}_{\text{Ar}}\text{O}), \nu(\text{CH})_{\text{Ar}}\} + \nu(\text{CCC})_{\text{Ar}} + \delta[\text{P}(\text{Ar})]$; 1080, 1050, 1040 / 1020 $\{\delta[\text{P}(\text{Ar})] + \delta(\text{Ar}), \nu(\text{CH})_{\text{CH}}, \nu(\text{CC}), \nu(\text{CO})_{\text{Ar}}, \nu(\text{CCC})_{\text{Ar}}, \nu(\text{CCO})_{\text{Ar}}\} / \nu(\text{PNC})$; 855, 830, 800, 770, 750, 710, 690/ 940 $\{\nu(\text{Ar}), \nu(\text{COC})_{\text{Ar}}, \nu(\text{CC})_{\text{Ar}}, \delta(\text{CH})_{\text{Ar}}\} + \nu(\text{P-C}_{\text{Ar}}), \delta(\text{PC}_{\text{Ar}}) / \nu(\text{NCC})$; 556, 500, 490, 460, 430, 416, 255, 181, 121 $\{\nu(\text{P-C}_{\text{Ar}}), \delta(\text{PC}_{\text{Ar}}) + \delta(\text{CCC})_{\text{Ar}}, \delta(\text{CCO})_{\text{Ar}} + (\text{macrocyclic vibrations})\}$; 348, 320 $\nu(\text{Pt-Cl}_{\text{term}})$; 262 $\nu(\text{Pt-}\mu\text{-Cl})$; 232, 225 $\nu(\text{Pt-P})$.
- ЯМР¹H (DMSO-d₆), δ , м.д.: 0,78 т (24H, N-CH₂CH₃); 2,12 с (16H, N-CH₂CH₃); 5,68 с (4H, CH); 5,61, 6,03 2с (4H, o-C₆H₂); 6,12, 6,32 (4H, m-C₆H₂); 7,38–7,51 м (36H_(аром)); 8,83 уш с (8H, OH).
- ЯМР³¹P: $\delta_{\text{P}} = 23,86$ м.д., $^1J_{\text{P-P}} = 862$ Гц. Масс-спектр: m/z 2182 [MM]⁰.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез комплексов и влияние природы растворителя

Взаимодействием соединений 1 и KP1 в Me₂CO и EtOH (рис. 2) выделены соответственно продукты с составом {KP1·4[Rh^{III}(O₂)₂(Cl)]} (4) и {KP1·[Rh₂Cl₆]} (5).

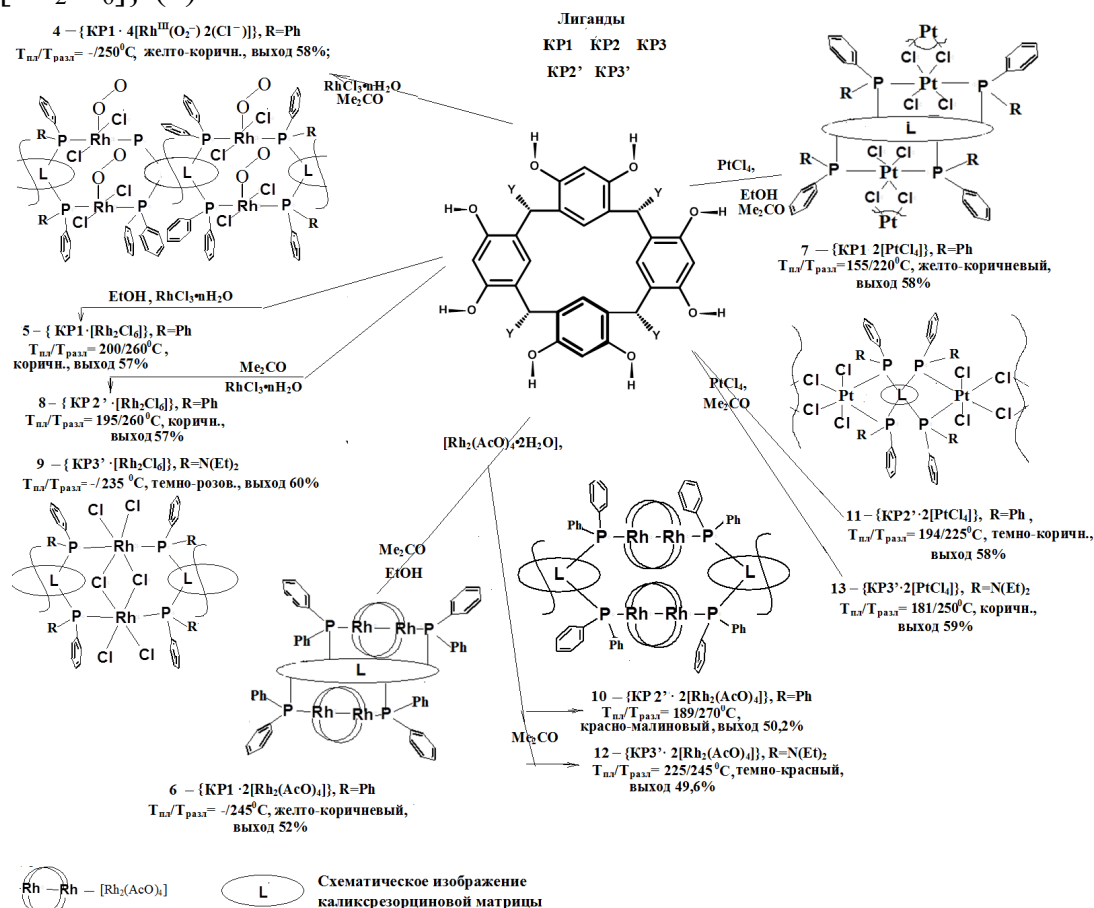


Рис. 2. Схема образования и структурные формулы продуктов 4–13: в KP1 – Y = Ar–PPh₂; в KP2 – Y = [Ar–PPh₃]⁺Br[–]; в KP3 – Y = [Ar–P(Ph₂)N(Et₂)]⁺Br[–]; в KP2' – Y = Ar–PPh₂; в KP3' – Y = [Ar–P(Ph)N(Et₂)]; KP1–KP3, KP2', KP3' – конформация «кресло», rctt-изомер

Fig. 2. The scheme of formation and structural formulas of products 4–13: in KR1 – Y = Ar–PPh₂; in KR2 – Y = [Ar–PPh₃]⁺Br[–]; in KR3 – Y = [Ar–P(Ph₂)N(Et₂)]; in KR2' – Y = Ar–PPh₂; in KR3' – Y = [Ar–P(Ph)N(Et₂)]. KR1–KR3, KR2', KR3' – the "armchair" conformation, rctt-isomer

Взаимодействием соединения **2** с **KP1** в **Me₂CO** и **EtOH** получены продукты с одинаковым составом {**KP1**·2[Rh₂(AcO)₄]} (**6**). Аналогично при взаимодействии соединения **3** с **KP1** в **Me₂CO** и **EtOH** образуется соединение с составом {**KP1**·2[PtCl₄]} (**7**). Квазифосфониевые соли, взаимодействуя с **EtOH**, превращают его в этилгалогениды [12]. Поэтому реакции соединений **1–3** с супрамолекулярными квазифосфониевыми солями **KP2** и **KP3** изучены в **Me₂CO**, при этом в реакциях соединения **1** с **KP2** и **KP3** в **Me₂CO** выделены соответственно продукты {**KP2'**·[Rh₂Cl₆]} (**8**) и {**KP3'**·[Rh₂Cl₆]} (**9**) (рис. 2).

Характеристики соединений **4–13** по данным ЯМР³¹P- и электронной спектроскопии представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики соединений **4–13** по данным ЯМР³¹P- и электронной спектроскопии

Table 1. Characteristics of compounds **4–13** according to NMR³¹P and electron spectroscopy data

№ соединения	ЯМР ³¹ P: δ _P (м.д.); Δδ _P * (м.д.); ¹ J _{M-P} (Гц).	Электронные спектры поглощения ЭСП (MeOH _{безвод} , DMSO или DMSO/H ₂ O), λ _{max} / нм: l=1см; ν _{кюв} =3мл; C=10 ⁻³ -10 ⁻⁴ М; ПЗ – перенос заряда; тетр. – тетрамер; ПЗМЛ – перенос заряда металл–лиганд; (d-d) – (d-d)-переходы
KP1	-7,00	220, 233, 237, 241, 284, 288, 300, 310 (π→π*, n→π*; тетр.)
4	26,12; 33,12; 208	230–220, 245, 285 (π→π*, тетр.); 340, 530, 550 (ПЗ); 380, 410, 440 (d–d)
5	25,98; 32,98; 163.	230–220, 245, 265, 285, 290 (π→π*, тетр.); 310, 340, 370, 400 (ПЗ); 415, 435, 450, 465, 475(d–d)
6	25,00; 32,00; 213.	230, 285 (π→π*, тетр.); 380 (ПЗ); 550 [π*(Rh ₂)---σ*(Rh ₂)], 400[π*(Rh ₂)--- σ*(Rh-O)]
7	25,47; 32,47; 3751.	230–270, 284 (π→π*, тетр.); 390, 420, 450, 500, 570, 590 [ПЗ, (d–d)]
KP2	22,00	204, 216, 222, 226, 274, 290 (π→π*, тетр.)
8	25,78; 3,78; 163.	220–240 (π→π*), 285 (тетр.); 310, 340 (ПЗ); 400, 450, 470 (d–d)
10	24,00; 2,00; 235.	285 (тетр., π→π*); 380, 390 (ПЗ); 550, 530 [π*(Rh ₂)---σ*(Rh ₂)], 465, 440 [π*(Rh ₂)--- σ*(Rh-O)].
12	46,55; 24,55; 593.	250, 276, 296, 320 (π→π*, тетр.); 344, 365, 400, 450, 497, 570, 600 [ПЗ+ (d–d)],
KP3	45.37	220, 233, 237, 241, 276, 288 (π→π* n→π*); 300, 310 (тетр.)
9	71,00; 25,63 140.	220–240, 285, 305, 320 (π→π*, n→π*, тетр. + ПЗ); 410, 420, 430 (d–d)
11	29,76; –15,61; 488.	295 (тетр., π→π*); 370, 395 (ПЗ); 547, 532 [π*(Rh ₂)---σ*(Rh ₂)], 465, 440 [π*(Rh ₂)--- σ*(Rh-O)].
13	23,86; –21,51; 862.	232, 262, 276, 296, 316 (π→π*, n→π*, тетр.); 344, 365, 464, 497, 570, 590 [ПЗ + (d–d)].
1	-	ЭСП в H ₂ O, MeOH _{безвод} .: 225, 250, 375, 410, 440, 470, 510, 530 [ПЗМЛ, (d–d)]
2		ЭСП в MeOH _{безвод} , EtOH _{безвод} , H ₂ O: 223, 250 (ПЗМЛ, Rh→OH ₂); 46[π*(Rh ₂)→σ*(RhO)]; 590 [π*(Rh ₂)→σ*(Rh ₂)].
3	-	ЭСП в MeOH _{безвод} , H ₂ O: 225, 250, 380, 460 [ПЗМЛ, (d–d)]

*Δδ_P= δ_P(K)–δ_P(L): разница в химических сдвигах комплекса (K) и лиганда (L);

В реакциях соединения **2** с **KP2** и **KP3** в Me_2CO выделены соответственно продукты состава $[\{\text{KP2}' \cdot 2[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]\}]$ (**10**) и $[\{\text{KP3}' \cdot 2[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]\}]$ (**11**); соединение **3** с **KP2** и **KP3** в Me_2CO образует продукты $\{\text{KP2}' \cdot 2[\text{PtCl}_4]\}$ (**12**) и $\{\text{KP3}' \cdot 2[\text{PtCl}_4]\}$ (**13**) (рис. 2 см. ранее). Из брутто-формулы соединений **4–13** следует, что значительное влияние на образование и состав стабильных продуктов оказывает растворитель.

Для подтверждения факта образования новых соединений проведены сравнительные исследования продуктов реакции **4–13** и исходных соединений широким комплексом физико-химических методов (см. *эксп. часть*). В таблице 1 (см. ранее) представлены спектральные характеристики соединений **4–13** по данным электронной спектроскопии и ЯМР³¹P спектроскопии, указывающие на образование новых соединений. Предполагаемое отнесение переходов в ЭСП и сигналов резонансов атомов ³¹P дано на основе [27–33].

Продукты **4–13** растворяются полностью в диметилформамиде (**DMF**), **DMSO**, частично в **MeOH**, **CHCl₃**, 1,2-дихлорэтане (**C₂H₄Cl₂**). Электропроводность продуктов **4–13** (χ , $\text{S} \cdot 10^{-6} / \text{см}$): $\sim 154 \div 152$ в **DMSO** (электропроводность **DMSO**: ~ 152), что позволяет говорить о нейтральном типе комплексов.

Изучение продуктов 4–7 физико-химическими методами

Сравнительные исследования продуктов **4–7** и исходных соединений широким комплексом физико-химических методов подтверждают факты комплексообразования. Так, на дифрактограмме соединения **4**, представленной в качестве примера (рис. 3а, красная кривая), интенсивная интерференционная картина наблюдается в области углов рассеяния 2θ от 12° до 22° и при 50° . В соединении **KP1** (рис. 3а, синяя кривая) наиболее интенсивная интерференционная картина наблюдается в области углов рассеяния 2θ от 12° до 22° и при 50° . Все рефлексy на кривой интенсивности рентгеновской дифракции уширены.

На дифрактограмме соединения **1**, снятой в инертной атмосфере (рис. 3б) наиболее интенсивные интерференционные пики наблюдаются в области углов рассеяния 2θ 14° , 17° и $25,5^\circ$. На дифрактограмме соединения **1**, снятой в на воздухе (рис. 3с), данные рефлексy (уширенные) также присутствуют.

Из сравнительного рассмотрения дифрактограмм соединений **4**, **KP1** и **1** видно, что для соединения **4** наблюдается сохранение пика в области углов рассеяния 2θ при 50° (рис. 3а, красная кривая). Однако наблюдается смещение или изменение вида интерференционных пиков, как и падение интенсивности пиков по сравнению с соединением **KP1** (рис. 3а, синяя кривая).

Интерференционная картина в спектрах соединений **4** и **1** также другая (рис. 3а, 3б, 3с). Дифрактограмма продукта **4** (рис. 3а, красная кривая) существенно отличается по числу и положению интерференционных пиков от таковых для чистых компонентов (соединения **1** и **KP1**), указывая, что механохимическое активирование смеси **KP1** и **1** в растворе приводит не только к гомогенному распределению обеих компонент в массе, но и образованию нового устойчивого продукта постоянного состава – соединению **4**.

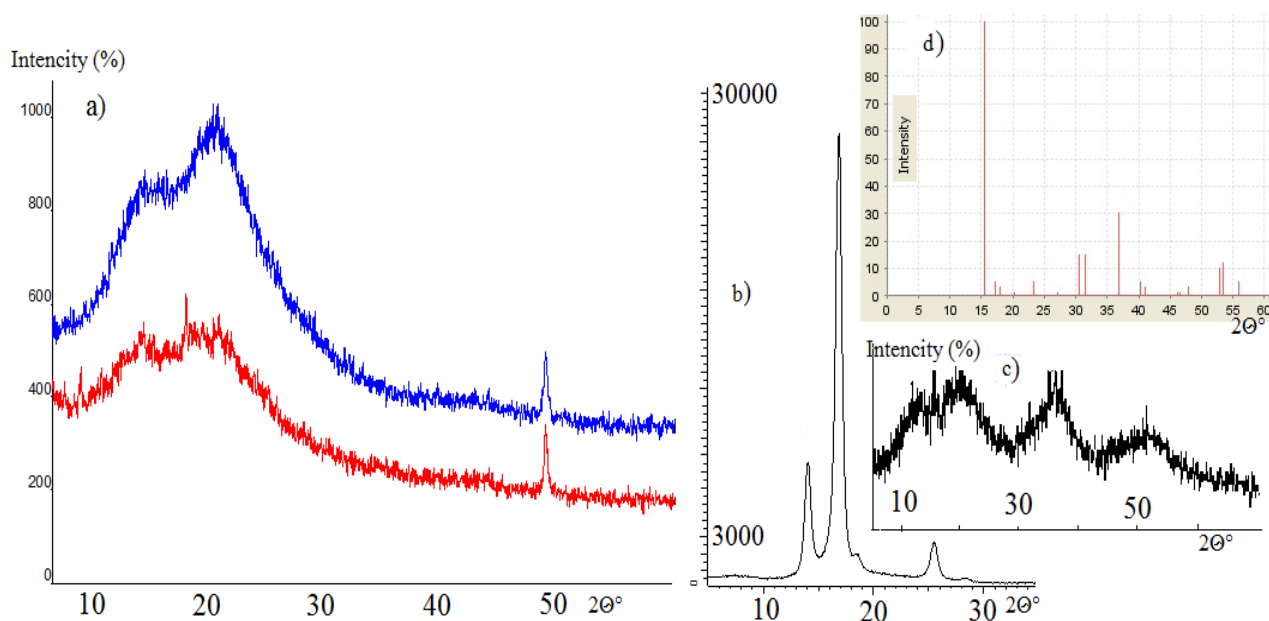


Рис. 3. Экспериментальные дифрактограммы: (а) продукта **4**—красная, соединения **KR1**—синяя; (б) соединения **1** с использованием инертной атмосферы в пленке; (с) соединения **1** в атмосфере воздуха; (д) RhCl_3 (International Centre for Diffraction/All rights reserved, кристалл). Съемка для **KR1** и **4** проведена при неподвижных образцах, кривые сдвинуты друг относительно друга по оси θ_y для наглядности (ось θ_y —интенсивность в относительных единицах, ось θ_x —угол рассеяния, 2θ , град)

Fig. 3. Experimental diffractograms: (a) product **4** is red, compounds **KR1** is blue; (b) compounds **1** using an inert atmosphere in a film; (c) compounds **1** in an air atmosphere; (d) RhCl_3 (International Centre for Diffraction/All rights reserved, crystal). The survey for **KR1** and **4** was carried out with stationary samples, the curves are shifted relative to each other along the θ_y axis for clarity (θ_y axis is the intensity in relative units, θ_x axis is the scattering angle, 2θ , deg)

Дериватограмма соединения **4** (рис. 4) характерна для внешнесферных металлокомплексов каликс[4]резорцинов с большим числом водородных связей

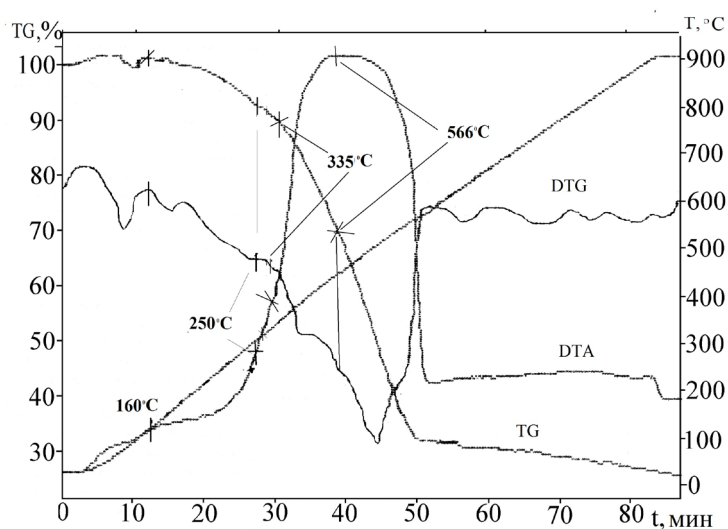


Рис. 4. Дериватограмма соединения **4**

Fig. 4. Derivatogram of compound **4**

При этом происходит двухступенчатое разложение продукта **4** в интервалах 160–355°C (найдено ~ 11,3%; вычислено 11,27%) и 355–566°C (найдено ~ 56,2%, вычислено 56,19%). Суммарная потеря массы и твердый остаток (найдено ~, вычислено) составляют 67,5, 67,68% и 32,0, 32,29%. Термически устойчивый остаток представлен смесью нестехиометрических соединений родия с кислородом и хлором – $\text{Rh}_2\text{O}_4\text{Cl}_8$. Анализируя кривую ДТА, можно отметить, что продукт **4** плавится с разложением при 250°C.

В ИКС для продуктов **4–7** (рис. 5) в интервалах 650–800, 510–560, 410–480 cm^{-1} наблюдаются полосы, относимые в спектрах третичных фосфинов к валентным и деформационным колебаниям связей $\text{P}-\text{C}$ и $\text{P}-\text{C}_{\text{Ar}}$ [34–35]. Данные факты указывают на сохранение фосфорсодержащих групп и связей $\text{P}-\text{C}$ и $\text{P}-\text{C}_{\text{Ar}}$ в синтезированных продуктах. В качестве примера приведены фрагменты ИКС лиганда **KP1** и комплексов **4**, **6** в области волновых чисел 800–500 cm^{-1} (рис. 5). Колебания связей $\text{P}-\text{C}$ и $\text{P}-\text{C}_{\text{Ar}}$ в интервале 410–480 cm^{-1} более четко проявляются в области ИКС от 500–200 cm^{-1} (см. далее рис. 9, 11, 13).

Конформационное состояние **KP1** в процессе реакции практически не меняется. В ИКС для *rac*-изомеров **KP1** и **4–7** в конфигурационно-зависимой области [36] наблюдается комплекс конформационно-чувствительных колебаний супрамолекулы соответственно в виде двух максимумов поглощения в интервалах 1170–1130 cm^{-1} и дублета в интервалах 870–820 cm^{-1} (см. эксп. часть). В качестве примера приведены фрагменты ИКС соединений **KP1**, **6** (рис. 5).

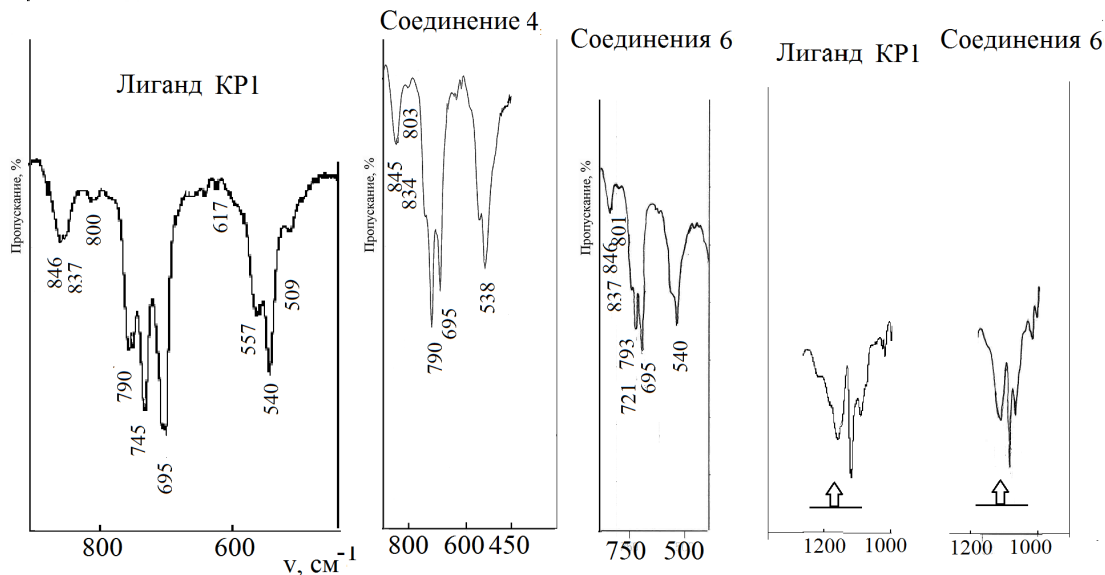


Рис. 5. Фрагменты ИК спектров соединений **KP1** и **4**, **6** (800–500, 1200–1000 cm^{-1})

Fig. 5. Fragments of IR spectra of compounds **KP1** and **4**, **6** (800–500, 1200–1000 cm^{-1})

Для продуктов **4–7** наблюдается уширение спектров ЯМР¹H, однако рассмотрение в совокупности со спектром **KP1** позволило выделить сигналы конформационно-зависимых протонов [37]. В спектре ЯМР¹H **KP1** обнаружены два синглетных сигнала в области 5,77 м.д. и 6,55 м.д., относящихся к *орто*-протонам резорцинольного кольца. *Мета*-протоны резорцинольного кольца

представлены в виде перекрестных синглетов в области 6,35 м.д. Для протонов метиновых групп наблюдаются сигналы в области 5,91 м.д. В результате комплексообразования в спектрах ЯМР¹H соединений **4–7** (см. *эксп. часть*) сигналы конформационно зависимых протонов резорцинольных колец в вышеозначенных областях удваиваются δ (м.д.): 5,81 с (4H, $\underline{\text{CH}}$); 5,77–5,78 2с (2H, $o\text{-C}_6\text{H}_2$); 5,83–5,92 2с (2H, $m\text{-C}_6\text{H}_2$); 6,21–6,39 м (2H, $o\text{-C}_6\text{H}_2$; 2H, $m\text{-C}_6\text{H}_2$).

Изучение продуктов **8–13** физико-химическими методами

Соединения **8–13** являются устойчивыми диамагнитными комплексами неионного типа, состав и строение которых позволяет утверждать, что в полярном Me_2CO в присутствие ионов родия или платины происходит гетеролитический разрыв одной из связей P–Ph с отщеплением PhBr (рис. 6 см. ниже). В результате фрагменты в виде $[\text{Ar-PPh}_3]^+\text{Br}^-$ в соли **KP2** и $[\text{Ar-P(Ph}_2\text{)N(Et}_2\text{)}]^+\text{Br}^-$ в соли **KP3** преобразуются соответственно в группы $[\text{Ar-PPh}_2]$ и $[\text{Ar-P(Ph)N(Et}_2\text{)}]$, образуя каликсфосфины **KP2'** и **KP3'** (рис. 6). Наблюдаемые внутрисферные превращения лигандов отмечены в работах [35, 38–39] и объясняются свойствами квазифосфониевых солей в полярном Me_2CO [12]. В супрамолекулярных квазифосфониевых солях протекают аналогичные процессы вследствие дестабилизации электронной плотности под влиянием протонных кислот или кислот Льюиса, какими являются соединения **1** и **3**. Соединение **2** при комплексообразовании во внутренней сфере также превращается в кислоту Льюиса.

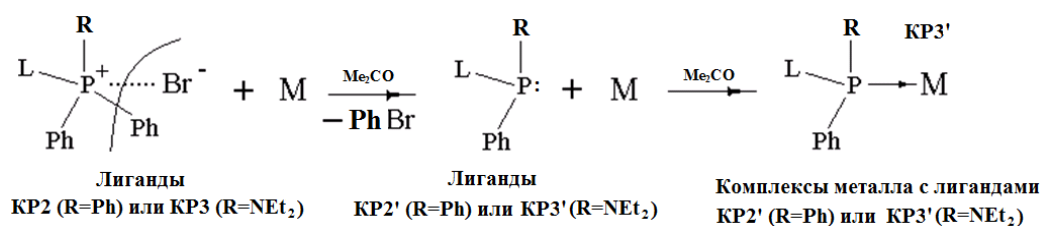


Рис. 6. Схема взаимодействия соединений **1–3** с **KP2** и **KP3**: показаны внутрисферные превращения групп $[\text{Ar-PPh}_3]^+\text{Br}^-$ (в **KP2**) и $[\text{Ar-P(Ph}_2\text{)N(Et}_2\text{)}]^+\text{Br}^-$ (в **KP3**) в группы $[\text{Ar-PPh}_2]$ (в **KP2'**) и $[\text{Ar-P(Ph)N(Et}_2\text{)}]$ (в **KP3'**), где **M** – ион металла; **L** – каликсрезорциновая структура с радикалами (R = Ph или R = NEt₂)

Fig. 6. Diagram of the interaction of compounds **1–3** with **KR2** and **KR3**: the intra-spheric transformations of the groups $[\text{Ar-PPh}_3]^+\text{Br}^-$ (in **KR2**) and $[\text{Ar-P(Ph}_2\text{)N(Et}_2\text{)}]^+\text{Br}^-$ (in **KR3**) into the groups $[\text{Ar-PPh}_2]$ (in **KR2'**) and $[\text{Ar-P(Ph)N(Et}_2\text{)}]$ (in **KR3'**), where **M** is a metal ion; **L** is a calixresorcine structure with radicals (R = Ph or R = NEt₂)

В результате внутрисферных превращений, инициированных растворителем [40] и способствующим понижению восстановительной активности лиганда, образующиеся арилдифенилфосфиновые группы в **KP2'** и арилдиэтиламинофенилфосфиновые группы в **KP3'** с неподеленной электронной парой на атоме фосфора дают стабилизирующий эффект, обеспечивая устойчивость степени окисления атома фосфора и иона металла в комплексах [34]. Далее процесс связан с донорно-акцепторным взаимодействием с участием неподеленной пары электронов атомов фосфора

по механизму нуклеофильного присоединения или нуклеофильного замещения подобно реакциям с лигандом **KP1** с образованием связей М–Р между ионами металлов соединений **1–3** и $[\text{Ar}-\text{PPh}_2]$ группами (в **KP2'**) либо $[\text{Ar}-\text{P}(\text{Ph})\text{N}(\text{Et}_2)]$ группами (в **KP3'**).

При наличии двух электродонорных центров (Р–, N–) возможно образование связи с переходными металлами по обоим центрам. В комплексах **9, 11, 13** в комплексообразовании участвует фосфорный центр, как более поляризуемый и обладающий стабилизирующим эффектом, что отмечено, например, в [18].

Вывод подтверждается, в частности, отсутствием валентных колебаний связей металл–азот в области $500\text{--}400\text{ см}^{-1}$ в ИКС, а также практически отсутствием изменений в частотах валентных колебаний связей (N–C–C) и (P–N–C) (см. *эксп. часть*). В ИКС продуктов **8–13** наблюдаются полосы поглощения в интервалах $650\text{--}800\text{ см}^{-1}$, $420\text{--}480\text{ см}^{-1}$ и $520\text{--}560\text{ см}^{-1}$, относимые в спектрах третичных фосфинов к валентным и деформационным колебаниям связей P–C, P–C_{Ar} (см. *эксп. часть*). В качестве примера на рисунке 7 приведены фрагменты ИКС соединений **KP3** и **11** в области волновых чисел $1200\text{--}500\text{ см}^{-1}$.

Внутрисферные превращения фосфорсодержащих центров не затрагивают конформационное и конфигурационное состояние лигандов в комплексах **8–13**. В конфигурационно-зависимой области наблюдается комплекс конформационно-чувствительных колебаний супрамолекулы соответственно в виде максимумов поглощения в интервалах $1170\text{--}1130\text{ см}^{-1}$ и дублета в интервалах $870\text{--}820\text{ см}^{-1}$ (см. *эксп. часть*) [36], что видно, в частности, на рисунке 7 для комплексов **11** и **13**.

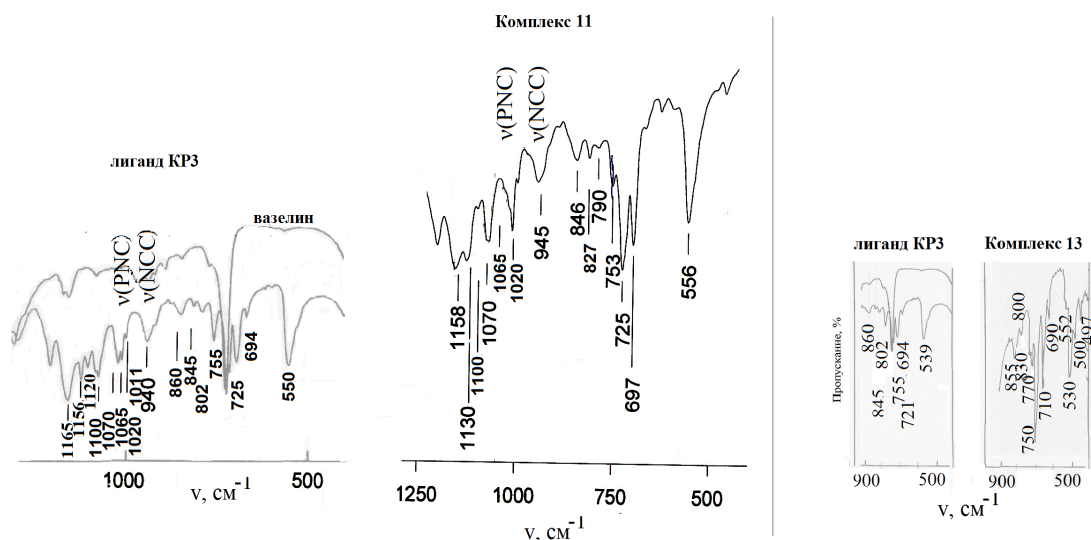


Рис. 7. Фрагменты ИК спектров соединений **KP3** и **11, 13** ($1200\text{--}500\text{ см}^{-1}$)

Fig. 7. Fragments of IR spectra of compounds **KP3** and **11, 13** ($1200\text{--}500\text{ см}^{-1}$)

Колебания в области $410\text{--}480\text{ см}^{-1}$ более четко проявляются в интервале $500\text{--}200\text{ см}^{-1}$ ИК спектра и представлены далее на рисунках 11, 13.

Сигналы конформационно зависимых протонов в спектрах ЯМР¹H лигандов **KP2** и **KP3** наблюдаются соответственно (δ , м.д.): 5,61 с (4H, CH); 5,45, 6,23 2с (4H, $o\text{-C}_6\text{H}_2$); 6,23, 6,56 2с (4H, $m\text{-C}_6\text{H}_2$) и 5,62 с (4H, CH); 5,51, 6,03 2с (4H, $o\text{-C}_6\text{H}_2$); 6,12, 6,32 (4H, $m\text{-C}_6\text{H}_2$). В результате внутрисферных превращений фосфорсодержащих групп и комплексообразования наблюдается удвоение сигналов конформационно зависимых протонов резорцинольных колец в вышеозначенных областях в ЯМР¹H спектрах продуктов **8–13** (подробнее см. экспер. часть).

Кривые интенсивности рентгеновской дифракции комплексов **8–13**, имеют разный вид. Для ряда исследуемых образцов комплексов наблюдаются дифрактограммы, отличающиеся по числу и по положению интерференционных пиков от чистых компонентов, что указывает на образование новых устойчивых продуктов с постоянным составом.

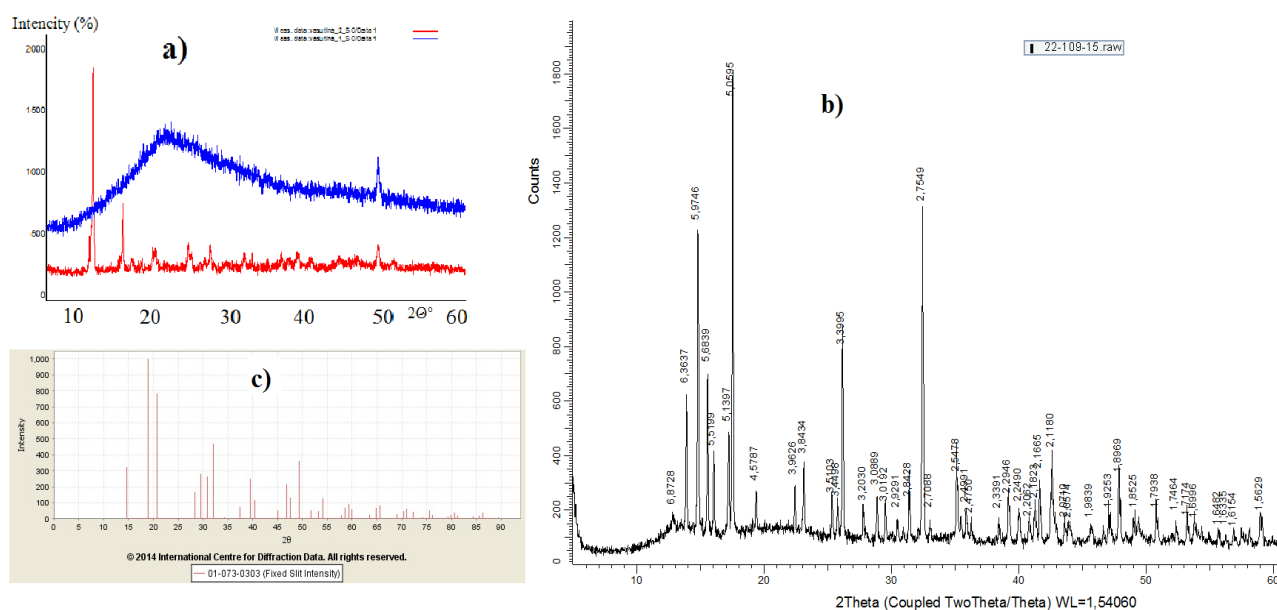


Рис. 8. Экспериментальные дифрактограммы: (а) продукта **11**—красная, соединения **KP2**—синяя; (б) соединения **3** (порошок) с использованием инертной атмосферы в пленке; (с) PtCl_4 (International Centre for Diffraction/All rights reserved, кристалл). Съемка для **KP2** и **11** проведена при неподвижных образцах, кривые сдвинуты друг относительно друга по оси Oy для наглядности (ось Oy —интенсивность в относительных единицах, ось Ox — угол рассеяния, 2θ , град)

Fig. 8. Experimental diffractograms: (a) product **11** is red, compounds **KP2** is blue; (b) compounds **3** (powder) using an inert atmosphere in a film; (c) PtCl_4 (International Centre for Diffraction/All rights reserved, crystal). The survey for **KP2** and **11** was carried out with stationary samples, the curves are shifted relative to each other along the Oy axis for clarity (Oy axis is the intensity in relative units, Ox axis is the scattering angle, 2θ , deg)

Некоторые из комплексов являются высокодисперсными веществами и имеют так называемое дифракционное гало. В большинстве случаев все рефлексы на кривых интенсивности рентгеновской дифракции уширены. В качестве примера приведена дифрактограмма соединения **11** (рис. 8).

Структурно-химический аспект образования комплексов 5, 8, 9

Соединение **1**, имея сложную полимерную структуру и являясь кислотой с составом $(\text{H}_3\text{O}) \cdot \text{Rh}_n\text{Cl}_{3n+3} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [45–46], в совокупности со свойствами используемых растворителей [44] влияет на ход химической реакции и приводит к образованию различных по составу и строению комплексов **4** и **5**. (рис. 2).

Соединение **8** (рис. 2), содержащее лиганд **KP2'** с арилдифенилфосфиновыми группами, образующимися в результате внутрисферных превращений арилтрифенилфосфониобромидов в лиганде **KP2** по составу и структуре сходно с соединением **5**. Оба продукта имеют близкие физико-химические характеристики, что указывает на одинаковый состав и строение (см. *экспер. часть*, табл. 1, рис. 2). Незначительные отклонения вызваны, очевидно, разными путями образования этих соединений и включением во время синтеза в состав комплекса небольшой доли молекул растворителя в качестве межкристаллитных, которые затем под влиянием температуры или условий хранения могут испариться. В частности, продукты **5**, **8** – коричневые; для **5** – $T_{\text{пл}} / T_{\text{разл.}} = 200 / 260^\circ\text{C}$, для **8** – $T_{\text{пл}} / T_{\text{разл.}} = 195 / 260^\circ\text{C}$ (рис. 2).

Соединения **5** и **8** имеют близкие спектральные характеристики в области частот валентных колебаний связей Rh–Cl и Rh–P в ИКС: комплекс **5** – $\nu(\text{Rh}-\text{Cl}_{\text{term}}) \sim 339, 360 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{Rh}-\mu\text{-Cl}) \sim 288 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{Rh}-\text{P}) \sim 205, 191 \text{ см}^{-1}$ (рис. 9); комплекс **8** – $\nu(\text{Rh}-\text{Cl}_{\text{term}}) \sim 335, 350 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{Rh}-\mu\text{-Cl}) \sim 270 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{Rh}-\text{P}) \sim 200, 212 \text{ см}^{-1}$ (см. *экспер. часть*) [26]. В качестве примера приведен ИК спектр соединения **5** (рис. 9).

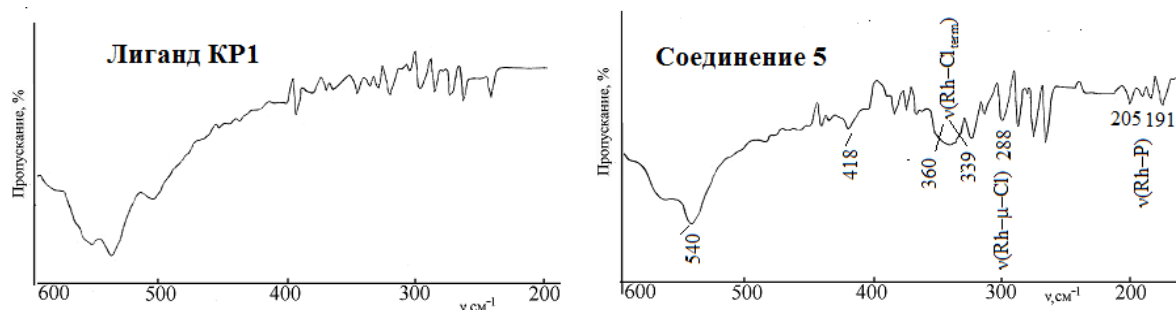


Рис. 9. ИК спектр соединений **KP1** и **5** ($600\text{--}200 \text{ см}^{-1}$)

Fig. 9. IR spectrum of compounds **KR1** and **5** ($600\text{--}200 \text{ см}^{-1}$)

Продукт **9** отличается от продуктов **5**, **8** по составу: в **9** один из фенильных радикалов в фосфорсодержащих фрагментах замещен на группу NEt_2 . Для соединений **9**, **5**, **8** наблюдаются близкие спектральные характеристики в области частот валентных колебаний связей Rh–Cl и Rh–P. В частности, для комплекса **9** – $\nu(\text{Rh}-\text{Cl}_{\text{term}}) \sim 335, 350 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{Rh}-\mu\text{-Cl}) \sim 270 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{Rh}-\text{P}) \sim 200, 212 \text{ см}^{-1}$ (см. *экспер. часть*). Колебания связей Rh–Cl и Rh–P в комплексах **5**, **8** и **9** близки к таковым в комплексах Rh^{III} с рядом других лигандов [26, 43–47].

Положение и значения резонансных сигналов ядер фосфора в спектре ЯМР³¹P комплекса **8** соответствует координированному дифенилфосфину ($\delta_{\text{р}} 25,78 \text{ м.д.}$), имея положение и значения близкие к таковым в комплексе **5** ($\delta_{\text{р}}$

25,98 м.д.). В качестве примера приведен спектр ЯМР³¹P комплекса **5** (рис. 10 табл. 1).

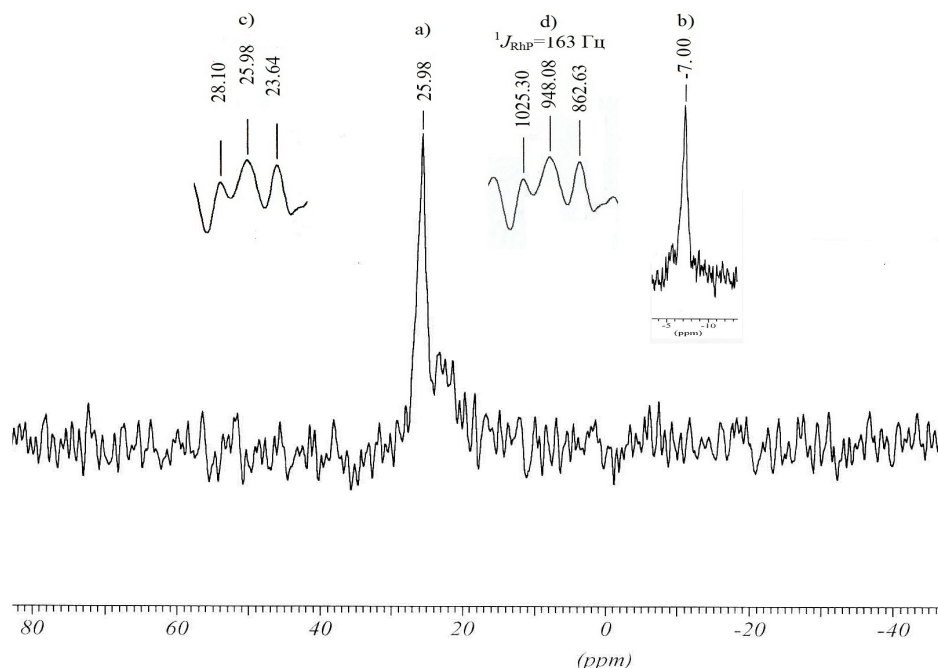


Рис. 10. Фрагмент спектра ЯМР³¹P для соединений **KP1** (b) и **5** (a, c, d) в DMSO-d₆: положение линии сигнала (δ, м.д) в спектре ЯМР ³¹P раствора соединения **5** (a); положение линии сигнала (δ, м.д) в спектрах ЯМР ³¹P раствора соединения **KP1** (b); положение линий сигналов в м.д. (b) и Гц (c) для определения константы спин-спинового взаимодействия (КССВ); частота прибора 166,93 Гц

Fig. 10. Fragment of the ³¹P NMR spectrum for compounds **KR1** (b) and **5** (a, c, d) in DMSO-d₆: the position of the signal line (δ, m.d.) in the NMR spectrum of the ³¹P solution of compound **5** (a); the position of the signal line (δ, m.d.) in the NMR spectra of the ³¹P solution of the compound **KR1** (b); the position of the signal lines in m.d. (b) and Hz (c) to determine the spin-spin interaction constant (KSSV); the frequency of the device is 166.93 Hz

Значения константы спин-спинового взаимодействия ¹J_{M-P} (КССВ) в соединениях **5**, **8** аналогичные (¹J_{Rh-P}=163 Гц) и соответствуют координированному Rh^{III}. На основании величин КССВ можно заключить, что электроноакцепторные свойства фосфорсодержащих групп, входящих в **KP1** и в **KP2'** аналогичны, что указывает на идентичность этих групп (табл. 1) [33].

Положение и значения резонанса ³¹P в соединении **9** соответствует координированному диэтиламинофенилфосфину – δ_P 71,00 м.д. и значения КССВ – Rh^{III} (¹J_{Rh-P}=140 Гц).

Очевидно, изменения в природе заместителей (X, Y, Z) у атома фосфора в Р(III)-содержащем фрагменте отражаются на величине координационного сдвига, который повышается при переходе от Р(III)-групп в соединении **8** к Р(III),N(III)-группам в продукте **9**, т.е. с увеличением электроноакцепторности групп. Увеличение суммарной электроотрицательности N-гетероатомов-заместителей при атоме фосфора подтверждает и разница в значениях КССВ (Δ¹J_{Rh-P}) между комплексами **5**, **8** и **9**, составляющая Δ¹J_{Rh-P} = 23 Гц (табл. 1).

Изучение характеристик соединений **5** и **8** позволяет заключить, что состав и строение у них аналогичные. Соединение **9** отличается от соединений **5** и **8** по составу: один из фенильных радикалов в фосфорсодержащих фрагментах замещен на группу $-\text{NEt}_2$. Но по строению все три продукта аналогичны (рис. 2). Структурной единицей в соединениях **5**, **8**, **9** является симметричный диамагнитный биядерный комплекс со связями $\text{P} \rightarrow \text{Rh}$, образуемыми арилдифенилфосфиновыми группами (соединения **5**, **8**) или арилдиэтиламинофенилфосфиновыми группами (соединение **9**) с фрагментами ди-(μ -хлоро)-тетрахлородиродий(III) вне полостей каликсрезорциновых матриц (рис. 2).

Структурно-химический аспект образования комплексов **6**, **10**, **12**

Комплексообразование с участием соединения **2** протекает с замещением аксиальных лигандов – молекул H_2O . В ИКС соединения **6** наблюдается по одной частоте $\nu_{\text{as}}(\text{Rh}-\text{O}) \sim 378 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{Rh}-\text{O}) \sim 336 \text{ см}^{-1}$ (рис. 11) что указывает на образование связей одного типа для каждого из фрагментов $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]$. Две частоты $\nu(\text{Rh}-\text{P}) \sim 233, 220 \text{ см}^{-1}$ указывают на разную длину связей с лигандами (рис. 13) [30, 32, 48–51].

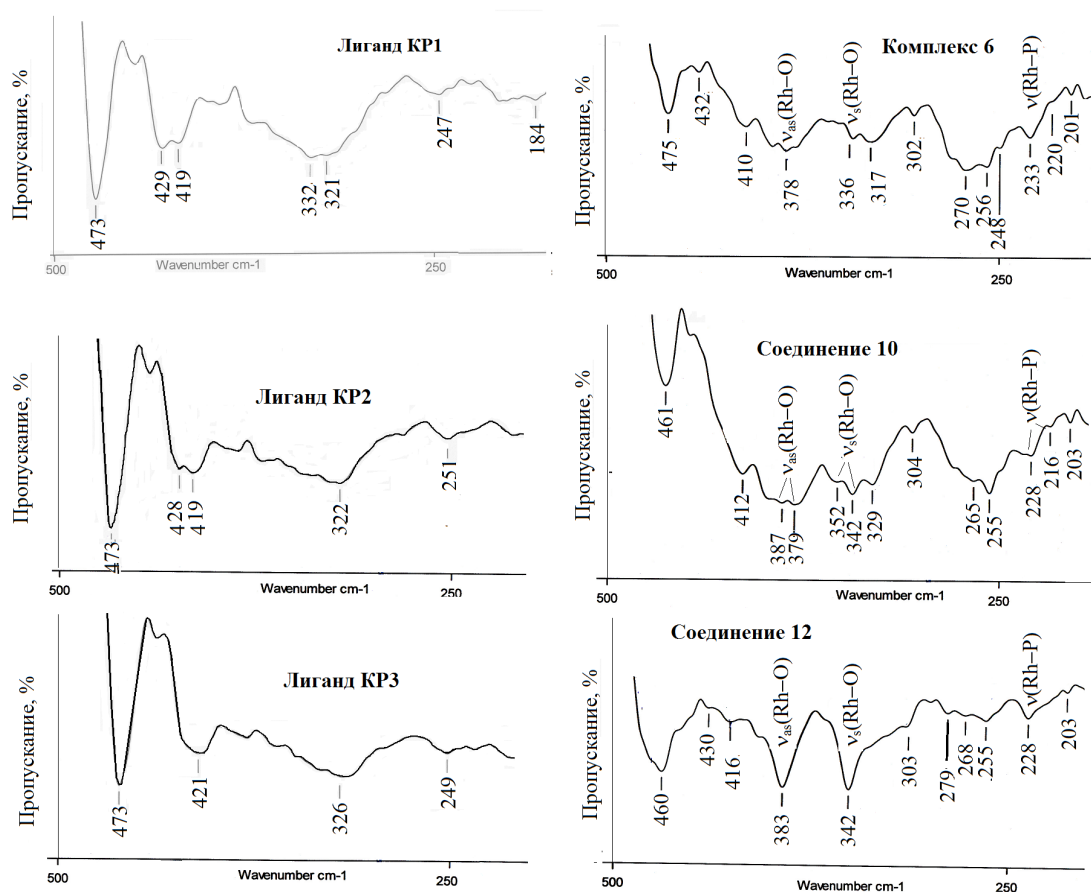


Рис. 11. ИК спектры соединений **KP1** и **6**, **KP2** и **10**, **KP3** и **12** ($500\text{--}200 \text{ см}^{-1}$)

Fig. 11. IR spectra of compounds **KR1** and **6**, **KR2** and **10**, **KR3** and **12** ($500\text{--}200 \text{ см}^{-1}$)

В ИКС соединения **10** наблюдаются по две частоты связей $\nu_{\text{as}}(\text{Rh}-\text{O}) \sim 387, 379 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{Rh}-\text{O}) \sim 352, 342 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{Rh}-\text{P}) \sim 228, 216 \text{ см}^{-1}$ (рис. 14). В ИКС

соединения **12** наблюдается по одной частоте связей $\nu_{as}(\text{Rh}-\text{O}) \sim 383 \text{ см}^{-1}$, $\nu_s(\text{Rh}-\text{O}) \sim 342 \text{ см}^{-1}$ и $\nu(\text{Rh}-\text{P}) \sim 228 \text{ см}^{-1}$ (рис. 14) [30, 32, 48–51].

В СКР в области $300\text{--}100 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются линии средней интенсивности: соответственно для **6** – $316, 349 \text{ см}^{-1}$, для **10** – $318, 349 \text{ см}^{-1}$, для **12** – $308, 340 \text{ см}^{-1}$. Согласно данным эксперимента [30, 49] и расчетам [31] в этом интервале волновых чисел находятся частоты $\nu(\text{Rh}-\text{Rh})$ одинарной связи в комплексах $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$ с ацетатными мостиками.

Все продукты (**6**, **10**, **12**) имеют симметричное строение: положение и величина смещения сигналов резонансов ^{31}P ($\delta_{\text{P}} 25,00 \text{ м.д}$ – **6**; $\delta_{\text{P}} 24,00 \text{ м.д}$ – **10**; $\delta_{\text{P}} 29,76 \text{ м.д}$ – **12**), свидетельствует об участии в комплексообразовании всех четырех атомов фосфора макроциклов с образованием связей одного типа (табл. 1). Резонансные сигналы δ_{P} соответствуют координированному дифенилфосфину (соединения **6**, **10**) или координированному аминодиметилфенилфосфину (соединение **12**) [33].

Значения КССВ соответствуют комплексам $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$ [33]: $^1J_{\text{Rh-P}}=213 \text{ Гц}$ для **6**; $^1J_{\text{Rh-P}}=235 \text{ Гц}$ для **10**; $^1J_{\text{Rh-P}}=488 \text{ Гц}$ для **12** (табл. 1) Разница в значениях КССВ ($\Delta^1J_{\text{Rh-P}}$) между комплексами **6** и **10** незначительна, составляя 22 Гц . Между комплексами **10** и **12** или **6** и **12** наблюдается увеличение значения $\Delta^1J_{\text{Rh-P}}$ соответственно до 253 Гц или до 275 Гц , что связано с увеличением электроноакцепторной способности диэтиламинофенилфосфиновых групп в **КРЗ'**.

Расстояние между донорными атомами фосфора в **КР1**, рассчитанное в [19] составляет $10\text{--}12 \text{ Å}$. Расстояния $(\text{Rh}-\text{Rh})$ и $(\text{Rh}-\text{P})$ в $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4 \cdot 2\text{PPh}_3]$ составляют соответственно $2,42\div 2,52 \text{ Å}$ и $2,5 \text{ Å}$ [30–32, 48–49]. Физико-химические характеристики соединения **6** позволяют сделать вывод, что атомы родия связаны с атомами фосфора арилдифенилфосфиновых фрагментов внутримолекулярно (рис. 2). Вследствие оттягивания связью $(\text{Rh}-\text{Rh})$ электронной плотности часть ацетатных групп связывается по типу $(\pi-\pi)$ -стэкинга с полостью **КР1**, а часть ацетатных групп — межмолекулярно с полостью последующей молекулы **КР1**. Подобное связывание отмечено, например, для комплексов $\text{Co}(\text{III})$ с разным лигандным окружением [52], поскольку гидрофобная полость каликс[4]резорцинов способна селективно связывать положительно заряженные органические группы и катионы. Для соединения **6** связывание по типу $(\pi-\pi)$ -стэкинга с полостью **КР1** подтверждается тем, что частоты колебаний связей ацетатных групп в комплексах (см. *эксп. часть*) смещаются по сравнению с таковыми для $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ [49, 50–51].

Исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии TG/DSC (рис. 12 см. далее) продуктов **6**, **10**, **12** и данные по их $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{разл}}$ являются подтверждением выводов по данным ИКС и ряда других методов, которыми исследованы вышеозначенные продукты. Так, соединение **6** плавится с разложением ($T_{\text{пл}}/T_{\text{разл.}} = 245^\circ\text{C}$). Аналогичный ему по составу, но отличный по способу связывания фрагментов $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]$ с каликсрезорциновой матрицей, продукт **10** плавится ($T_{\text{пл}} = 189^\circ\text{C}$), а затем разлагается ($T_{\text{разл.}} = 270^\circ\text{C}$),

что хорошо прослеживается на кривых TG/DSC (рис. 12). Это указывает на наличие межмолекулярных связей в соединении **10** и на разные типы связывания фрагментов $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]$ с каликсрезорциновой матрицей: внутримолекулярно в соединении **6** и межмолекулярно в соединении **10** по отношению к каликсрезорциновой структуре.

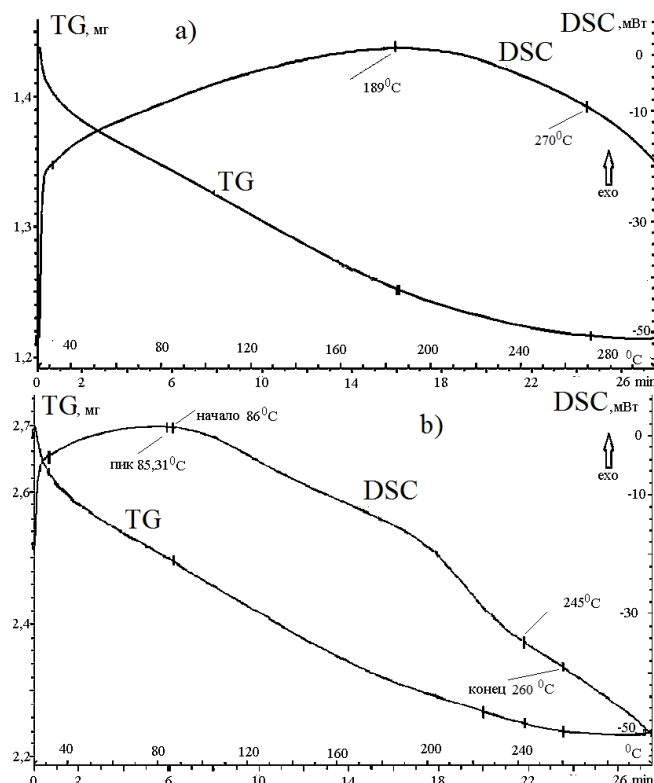


Рис. 12. TG/DSC-кривые нагревания образцов: (a) – **10**, (b) – **6**

Fig. 12. TG/DSC-heating curves of samples: (a) – **10**, (b) – **6**

Комплекс **12** по структуре подобен комплексу **10**, отличаясь лишь составом функциональных групп (арилдифенилфосфиновые в соединении **10** и арилдиэтиламинофенилфосфиновые в соединении **12**). На основании данных ИКС можно резюмировать, что атомы родия в комплексах **10** и **12** связаны с атомами фосфора арилдифенилфосфиновых или арилдиэтиламинофенилфосфиновых фрагментов межмолекулярно.

Таким образом, структурной единицей в комплексах **6**, **10**, **12** является симметричный диамагнитный тетраядерный комплекс, образующийся с помощью арилдифенилфосфиновых групп в соединениях **6**, **10** или арилдиэтиламинофенилфосфиновых групп в соединении **12** каликсрезорциновых матриц за счет связей $\text{P} \rightarrow \text{Rh}$ и фрагментов $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]$ (рис. 2 см. ранее).

Продукт **6** представляет собой соединение с внутрисферно расположенной по отношению к фрагментам $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]$ каликсрезорциновой структурой. Продукт **10** отличается от соединения **6** по строению и представляет собой соединение с внешнесферно расположенной по отношению к фрагментам $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]$ каликсрезорциновой структурой. Соединение **12** отличается по составу от соединения **10**: один из фенильных радикалов в

фосфорсодержащих фрагментах замещен на группу $-N(Et_2)$. Но по строению продукты **12** и **10** аналогичны. При взаимодействиях наблюдается сохранение биядерного кластера $[Rh_2(AsO)_4]$.

Структурно-химический аспект образования комплексов **7**, **11**, **13**

Комплексы платины (**7**, **11**, **13**) имеют симметричное строение. Положения и значения сигналов резонансов ^{31}P (δ_P 25,47 м.д – соединение **7**; δ_P 46,55 м.д. – соединение **11**; δ_P 23,86 м.д – соединение **13**) указывают на участие в комплексообразовании всех четырех атомов фосфора макроциклов с образованием связей одного типа, соответствуя координированным дифенилфосфину (соединения **7**, **11**) или диэтиламинодифенилфосфину (соединение **13**) (рис. 2, табл. 1).

Значения КССВ соответствуют комплексам Pt(IV) [33]: для соединения **7** – $^1J_{Pt-P} = 3751$ Гц; для соединения **11** – $^1J_{Pt-P} = 593$ Гц; для соединения **13** – $^1J_{Pt-P} = 862$ Гц. Значения КССВ для комплекса **7** указывает, что P(III)-содержащие группы находятся в *транс*-положении по отношению к атомам хлора, а в соединениях **11**, **13** – в *цис*-положении по отношению к атомам хлора, поскольку для *транс*-фосфинов значения КССВ более высокие, чем для *цис*-фосфинов [53]. Очевидно, процессы внутрисферных превращений лигандов во время взаимодействий оказывают влияние и отражаются на пространственной ориентации связей $P \rightarrow Pt$ в соединениях **11** и **13**.

Обычно *цис*- и *транс*-изомеры отличаются температурой плавления ($^{\circ}C$), цветом или количеством частот колебаний связи $(Pt-Cl_{term})$ в ИКС (рис. 13 см. далее).

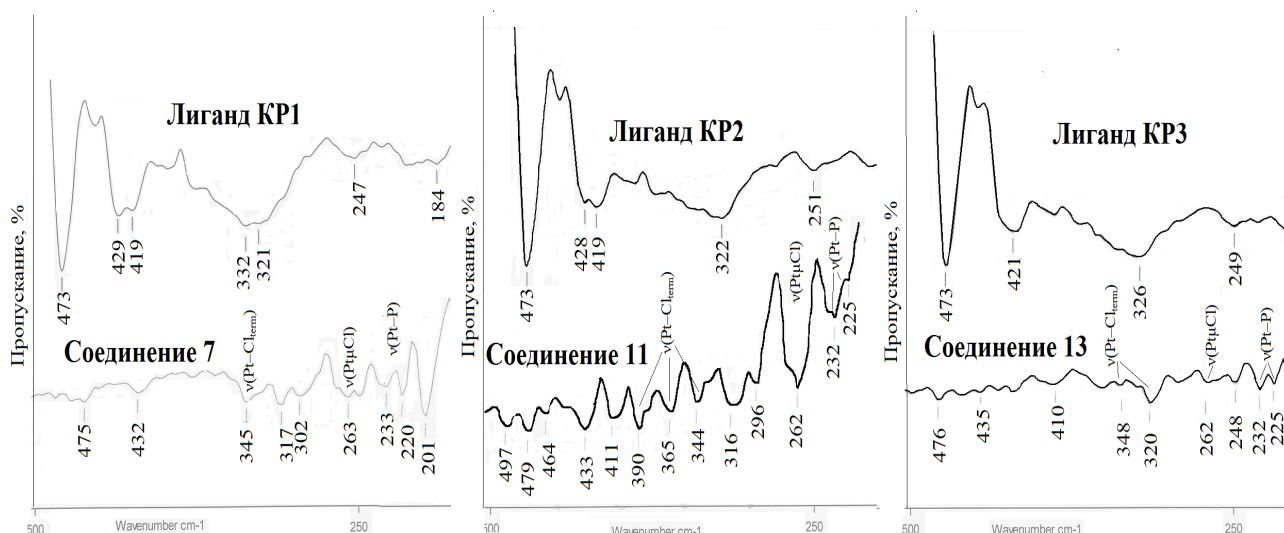


Рис. 13. ИК спектры соединений **KR1** и **7**, **KR2** и **11**, **KR3** и **13** ($500-200\text{ см}^{-1}$)

Fig. 13. IR spectra of compounds **KR1** and **7**, **KR2** and **11**, **KR3** and **13** ($500-200\text{ см}^{-1}$)

В ИКС частоты валентных колебаний связи $Pt-Cl_{term}$ (см^{-1}) для соединения **7** – ~ 345 ; для соединения **11** – $\sim 344, 365, 390$; температура плавления ($^{\circ}C$) для соединения **7** – 155; для соединения **11** – 194; цвет для соединения **7**: – желто-коричневый; для соединения **11** – коричневый.

Комплексы **11** и **13** отличаются по составу: в соединении **13** один из фенильных радикалов в фосфорсодержащих фрагментах замещен на группу –NEt₂, но оба являются *цис*-изомерами: для комплекса **11** – $\nu(\text{Pt}-\text{Cl}_{\text{term}}) \sim 320, 348 \text{ см}^{-1}$

Таким образом, анализ данных ИКС и ЯМР³¹P взаимно подтверждают результаты, указывающие на *транс*-положение атомов фосфора по отношению к атомам хлора в комплексе **7** и *цис*-положение атомов фосфора по отношению к атомам хлора в комплексах **11**, **13**.

Результаты анализа TG/DSC продуктов **7**, **11**, **13**, подробно рассмотренные в [15], указывают на большое число межмолекулярных связей, о чем свидетельствуют протяженные предваряющие плавление участки и постепенная убыль массы, что характеризует вышеозначенные соединения как супрамолекулярные объекты.

Из анализа физико-химических данных по соединениям **7**, **11**, **13** следует, что структурной единицей в них является симметричный диамагнитный биядерный комплекс нейтрального типа со связями P→Pt, образуемыми арилдифенилфосфиновыми группами (соединения **7**, **11**) или арилдиэтиламинофенилфосфиновыми группами (соединение **13**) с фрагментами тетрахлороплатина(IV).

Продукт **7** представляет собой соединение с внутрисферно расположенной по отношению к фрагментам тетрахлороплатина(IV) каликсрезорциновой структурой. Продукт **11** отличается от **7** по строению и представляет собой соединение с внешнесферно расположенной по отношению к фрагментам тетрахлороплатина(IV) каликсрезорциновой структурой. Соединение **13** отличается по составу от **11**: один из фенильных радикалов в фосфорсодержащих фрагментах замещен на группу –NEt₂. Но по строению продукты **11** и **13** аналогичны (рис. 2).

Функциональные возможности синтезированных продуктов

Перспективы практического использования синтезированных соединений заложены в функциональности этих комплексов. Так, в частности, в продукте **6** родиевый центр в супрамолекулярном комплексе сохраняет каталитические свойства, характерные для карбоксилатных кластеров (Rh^{II})₂. На примере реакции гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты при изучении кинетики реакции и анализе влияния концентрации соединения **6** и температуры на **TOF** (turn over frequency или частота оборота каталитического центра) реакции установлено, что **TOF** (2106 час⁻¹) на порядок выше, чем для комплексов с немакроциклической структурой лиганда. Например, для RhCl₃·nH₂O – **TOF** равен 360 час⁻¹; для Rh₂Cl₆[P(OEt)₃]₄ – **TOF** равен 302 час⁻¹. Таким образом, усиление стерического экранирования каталитического центра полезно для контроля стерео- и региоселективности в процессах [22].

Модельные исследования по изучению кинетики роста и потребления нефти сульфатовосстанавливающими бактериями (СВБ) *Desulfobacter* в водонефтяной эмульсии в присутствии комплекса **6** показали, что последний проявляет бактерицидные свойства в процессах биodeградации нефти и может

использоваться как эффективный бактерицид в зоне низких концентраций 0,045–0,07 г/л [14]. Наивысшая бактерицидная активность наблюдается при 0,07 г/л, составляя 100 %. С увеличением концентрации ($C > 0,07$ г/л) бактерицидная активность плавно снижается и при $C = 0,3$ г/л минимальна, составляя $\sim 13\%$ и достигая значений приблизительно равных тем, что наблюдаются в зоне низких концентраций 0,01–0,02 г/л.

Соединение **4** также проявляет значительную бактерицидную активность в зоне низких концентраций в узком интервале 0,045 г/л–0,14 г/л. Наивысшие бактерицидные свойства наблюдаются при $C = 0,07$ г/л, составляя 100 %. При этом у лиганда **KP1** бактерицидная активность составляет 91%. С увеличением $C > 0,07$ г/л соединения **4** бактерицидная активность плавно снижается. При $C = 0,3$ г/л бактерицидная активность у лиганда **KP1** выше, чем у соединения **4**, составляя соответственно +27% и +13% [21].

Максимально обеспечивающей взаимодействие вещества с клетками бактерий и наиболее благоприятной для проявления бактерицидных свойств в широкой зоне концентраций является мицелярная форма, при которой внешняя сфера образована резорцинольными фрагментами верхнего обода молекул [54]. В изучаемых соединениях **KP1**, **6**, как и **4**, каликсрезорциновая матрица находится в конформации «кресло» и rctt-конфигурации, не способствующей образованию мицеллярных форм резорцинольными фрагментами верхнего обода молекул.

По сравнению с **KP1** у комплексов **6** и **4** в исследуемой области 0,045 г/л–0,14 г/л концентраций бактерицидные свойства выражены сильнее на 7–10%, что объясняется присутствием ионов родия. Ингибирующие свойства соединения **KP1** уменьшены за счет сопряжения неподеленной электронной пары атома фосфора с π -связями фенильных групп, что в свою очередь уменьшает бактерицидную активность группировок $-PPh_2$.

Антиоксидантная активность соединений в процессах биodeградации нефти зависит от бактерицидной активности [21]. В частности, для соединения **4** наблюдается невысокая антиоксидантная активность (на уровне 40–10%) при его концентрации 0,3 г/л. Однако сравнительно плавное снижение антиоксидантной активности в течение 12-дневного цикла позволяет рекомендовать его в качестве ингибитора биокоррозии.

Из синтезированных соединений **4–13** выделяется комплекс **4** с составом $\{KP1 \cdot 4[Rh^{III}(O_2^-) \cdot 2(CI)]\}$, обладающий наиболее эффективной каталитической активностью к ряду процессов.

Так, каталитические свойства соединения **4** исследованы в реакции комплексно-радикальной полимеризации виниловых мономеров (метилметакрилата, винилацетата, стирола) [23]. Ниже, в таблице 2 приведены для сравнения параметры полимеризации метилметакрилата и винилацетата с использованием некоторых иницирующих систем.

Таблица 2. Параметры полимеризации метилметакрилата и винилацетата с использованием различных иницирующих систем**Table 2.** Polymerization parameters of methyl methacrylate and vinyl acetate using various initiating systems

Реакционная смесь	Время, ч	Конверсия, %	Молекулярная масса	Ссылки
[метилметакрилат]=7,5 М; [RhCl(PPh ₃) ₃] = 19,5·10 ⁻³ М; [2,2-дихлорацетофенон] = 39·10 ⁻³ М; [PPh ₃]=27,3·10 ⁻³ М (в тетрагидрофуране TGF при 60°C)	21	75	18500	55
[метилметакрилат]=7,5 М; [RhCl(PPh ₃) ₃] = 3,9·10 ⁻³ М; [2,2-дихлорацетофенон] = 39·10 ⁻³ М; [PPh ₃] = 0,14 М (в TGF при 60°C)]	24	100	28500	56
[метилметакрилат] = 5,2 М; [соединение 4] = 1,25·10 ⁻⁴ М; [перекись бензоила (ПБ)] = 0,1106 М; формамид (F): диоксан (ДО) = 10: 90 об. % при 60°C	1,5	100	36700	23
[метилметакрилат] = 9,4 М; [пероксид лаурила] = 0,4 вес. % [N-ацетил-ε-аминокапроновой кислоты ацетиламид] = 0,8·10 ⁻⁴ М	0,2	100	60000	7
[винилацетат]= 5,2 М; [ПБ] = 0.1106 моль/л; [соединение 4] = 1,25·10 ⁻⁴ М при 70°C; (F : ДО = 20: 80 об. %, 60°C).	0,7	100	3700	23
[винилацетат] = 10,8 М; [винилацетат] ₀ / [CHCl ₂ CO ₂ CH ₃] ₀ = 117 при 50°C; [CHCl ₂ CO ₂ CH ₃]/[Fe(OAc) ₂]/[пентаметилдиэтилентриамина] = 1/1/1	0,2	46	4300	57
[винилацетат]=10,8 М; [винилацетат] ₀ / [CCl ₄] = 117 при 50 °C; [CCl ₄]/[Fe(OAc) ₂]/[пентаметилдиэтилентриамин]=1/1/1	0,4	63	7800	57

Каталитические свойства соединения **4** исследованы также в реакции гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты [20]. Исходя из принципов минимального воздействия на окружающую среду, эта реакция может использоваться для удаления избытков НСООН в процессах, где она образуется в качестве побочного продукта или при гидрировании различных молекул [3]. При этом получаемый молекулярный водород признан одним из наиболее перспективных альтернативных источников энергии безвредных для окружающей среды [5]. Более подробно результаты исследований каталитических свойств соединения **4** приведены в статье [58].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Состав и строение образующихся продуктов не зависят от свойств растворителя (**Me₂CO**, **EtOH**) при взаимодействиях дифенилфосфин-содержащего каликс[4]резорцина **KP1** с [Rh₂(AcO)₄ 2H₂O] (соединение **2**) или PtCl₄ (соединение **3**). В результате формируются одинаковые по составу и

строению комплексы (продукты **6**, **7**). При взаимодействиях дифенилфосфинсодержащего каликс[4]резорцина **KP1** с $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (соединение **1**) наблюдается образование различных по составу и строению соединений в Me_2CO (продукт **4**) и EtOH (продукт **5**). Наблюдаемые процессы объясняются совокупным влиянием используемого растворителя и исходных соединений.

Взаимодействие **1**, **3**, **4** с **KP2** или **KP3**, содержащими соответственно по четыре группы в виде арилтрифенилфосфониобромидов $[\text{Ar}-\text{PPh}_3]^+\text{Br}^-$ или арилдиэтиламинодифенилфосфониобромидов $[\text{Ar}-\text{P}(\text{Ph}_2)\text{N}(\text{Et}_2)]^+\text{Br}^-$ на нижнем ободе молекулы, наблюдается только в Me_2CO . Под действием растворителя и ионов платиновых металлов независимо от используемого соединения происходят внутрисферные превращения лигандов, при которых группы $[\text{Ar}-\text{PPh}_3]^+\text{Br}^-$ или $[\text{Ar}-\text{P}(\text{Ph}_2)\text{N}(\text{Et}_2)]^+\text{Br}^-$ превращаются соответственно в группы: аридифенилфосфиновые $\text{Ar}-\text{PPh}_2$ или арилдиэтиламинодифенилфосфиновые $\text{Ar}-\text{P}(\text{Ph})\text{N}(\text{Et}_2)$. Образование продуктов реакции – соединений **8**, **9**, **10**, **11**, **12**, **13** происходит с продуктами внутрисферных превращений лигандов. Соединения **8**, **10**, **12** по составу аналогичны соответствующим продуктам **5**, **6**, **7**, но могут отличаться положением относительно каликстрезорциновой матрицы (внутри- или внешнесферно). Соединения **9**, **11**, **13** по строению аналогичны соответствующим продуктам **8**, **10**, **12**, но в их составе вместо арилдифенилфосфиновых групп находятся арилдиэтиламинодифенилфосфиновые. Во всех комплексах наблюдается образование связей $\text{P} \rightarrow \text{Rh}$ или $\text{P} \rightarrow \text{Pt}$. Наблюдается сохранение биядерного кластера $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]$ с образованием связей $\text{P} \rightarrow \text{Rh}$.

Исследованные закономерности по совместному влиянию органических сред (Me_2CO , EtOH), соединений платиновых металлов и P(III)-производных каликс[4]резорцинов на выделение в твердую фазу термодинамически стабильных продуктов и наблюдаемая при этом взаимосвязь между функциональными свойствами, составом и строением выделенных супрамолекулярных комплексов открывает возможность для получения соединений с заранее программируемыми свойствами.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Al-Nayili A., Majdi H.Sh., Albayati T.M., Cata Saady N.M. (2022). Formic Acid Dehydrogenation Using Noble-Metal Nanoheterogeneous Catalysts: Towards Sustainable Hydrogen-Based Energy. *Catalysts*, 12, 324–340. <https://doi.org/10.3390/catal12030324>.
2. Hai-Long Jiang, Sanjay Kumar Singh, Jun-Min Yan, Xin-Bo Zhang, and Qiang Xu (2010). Liquid-Phase Chemical Hydrogen Storage: Catalytic Hydrogen Generation under Ambient Conditions. *ChemSusChem*, 3(5), 541–549. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000023>.

3. Fukuzumi S., Kobayashi T., Suenobu T. (2008). Efficient Catalytic Decomposition of Formic Acid for the Selective Generation of H₂ and H/D Exchange with a Water-Soluble Rhodium Complex in Aqueous Solution. *Chem. Sus. Chem.*, 1(10), 827–834. <https://doi.org/10.1002/cssc.200800147>.
4. French S. (2020). The Role of Zero and Low Carbon Hydrogen in Enabling the Energy Transition and the Path to Net Zero Greenhouse Gas Emissions. *Johnson Matthey Technol. Rev.* 64(3), 357–370. <https://doi.org/10.1595/205651320X15910225395383>.
5. Салаватов Т.Ш., Байрамова А.С., Воробьев К.А. (2021). Использование диоксида углерода в качестве химического сырья. *Вестник Евразийской науки*, 13 (2), <https://esj.today/PDF/03NZVN221.pdf>.
6. Braunecker W.A., Brown W.C., Morelli B.C., Tang W., Poli R., & Matyjaszewski K. (2007). Origin of Activity in Cu-, Ru- and Os-Mediated Radical Polymerization. *Macromolecules*, 40 (24), 8576–8585. <https://doi.org/10.1021/ma702008v>.
7. Moineau G., Granel C., Dubois Ph., Jerome R., & Teyssie Ph. (1998). Controlled radical polymerization of methyl methacrylate initiated by an alkyl halide in the presence of the Wilkinson catalyst. *Macromolecules*, 31(2), 542–544. <https://doi.org/10.1021/ma971123f>.
8. 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>.
9. Aguirre, J.D., Angeles-Boza A.M., Chouai A., Turro Cl., Pellois J.Ph., Dunbar K.R. (2009). Anticancer activity of heteroleptic diimine complexes of dirhodium: A study of intercalating properties, hydrophobicity and *in cellulo* activity. *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 48, 10806–10812. <https://doi.org/10.1039/B915357H>.
10. Gavrilova E.L., Naumova A.A., Shatalova N.I., Burilov A.R., Pudovik M.A., Krasil'nikova E.A., Konovalov A. I. (2008). The New Type of Calix[4]Resorcines Bearing Phosphonates and Phosphonium Fragments at The Lower Rim. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon, and the Related Elements*, 183(2), 561–565.
11. Джайн В.К., Канайя П.Х. (2011). Химия каликс[4]резорцинарен. *Успехи химии*, 80 (1), 77–106. <https://doi.org/10.1070/RC2011v080n01ABEH004127>.
12. Хадсон Р. (1967). *Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений*. М.: Мир, 1967.
13. Tolman C.A. (1977). Steric Effects of Phosphorus Ligands in Organometallic Chemistry and Homogeneous Catalysis. *Chem. Rev.*, 77(3), 313–346 <https://doi.org/10.1021/cr60307a002>
14. Фесик Е.В., Гусева Е.В. (2023) Сравнительная оценка состава продуктов взаимодействия [Rh₂(AcO)₄•2H₂O] с Р(III)-производным каликс[4]резорцина в органических средах (этанол, ацетон) и исследование бактерицидных свойств в процессах биodeградации нефти. *Успехи в химии и химической технологии*, 37(17), 115–120.
15. Гусева Е.В., Буслаева Т.М., Половняк В.К. (2015). Комплексообразование родия и платины с Р-функционализированными каликс[4]резорцинами. *Журн. неорг. химии*, 6 (7), 908–916.
16. Потапова А. В. Дис. ... канд. хим. наук. Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2013.
17. Гусева Е.В., Морозов В.И., 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. общ. химии*, 80(1), 51–63.
18. Гусева Е.В., Гаврилова Е.Л., Наумова А.А., Морозов В.И., Шаталова Н.И., Каримова Д.Т., Половняк В.К. (2008). Комплексы карбоксилата диродия(II) с каликс[4]резорцинами функционализированными по верхнему и нижнему ободу молекулы Р,N-содержащими фрагментами. *Журн. общ. химии*, 78(12), 1963–1971.
19. Наумова А. А. Дис. ... канд. хим. наук. Казань: Казанский государственный технологический университет, 2008.

20. 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>.
21. Гусева Е.В., Сахно Т.В., Кутлахметова А.Р., Фесик Е.В. (2022). Оценка бактерицидных и антиоксидантных свойств функционализированных каликс[4]резорцинов и комплексов родия на их основе. *Химическая безопасность*, 6(1), 106–131.
<https://doi.org/10.25514/CHS.2022.1.21007>.
22. Гусева Е.В., Фесик Е.В. (2022). Каталитическая активность комплексов родия (III) и диродия(II) с каликс[4]фосфином на примере реакции гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты. Материалы XXIII Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. Новосибирск: ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН. С. 138.
23. Гусева Е.В., Половняк В.К., Потапова А.В. (2011). Влияние супрамолекулярного комплекса родия(III) с Р-функционализированным каликс[4]резорцином на кинетические особенности комплексно-радикальной полимеризации метилметакрилата и винилацетата. *Научно-технический вестник Поволжья*, 6, 60–67.
24. Гусева Е.В., Фесик Е.В. (2024). Сравнительная оценка состава и свойств соединений родия с супрамолекулами. *Хим. безопасность (Chemical Safety Science)*, 8 (1), 53–90.
25. Черняев И.И. (1964). Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы: справочник. М.: Наука.
26. Nakamoto K. (2009). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, P. B: Applications in Coordination, Organometallic and Bioinorganic Chemistry*. New York: Wiley.
27. Ливер Э. (1987). *Электронная спектроскопия неорганических соединений: в 2-х томах*. М.: Мир.
28. Браун Д., Флойд А., Сейнзбери М. (1992). *Спектроскопия органических веществ*. М.: Мир.
29. Буслаева Т.М., Симанова С.А. (2003). Состояние платиновых металлов в растворах. В кн. *Аналитическая химия металлов платиновой группы*. М.: Едиториал УРСС. С. 16–88.
30. 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.
31. Сизова О.В., Иванова Н.В. (2006). Электронное строение и спектры тетракарбоксилатных комплексов родия(II). *Коорд. химия*, 32(6), 461–467.
32. Bradley M.P., Bursten E.B., & Turro C. (2001). Excited-State Properties of $Rh_2(O_2CCH_3)_4(L)_2$ ($L = CH_3OH, THF, PPh_3, Py$). *Inorg. Chem.*, 40(6), 1376–1379.
<https://doi.org/10.1021/ic0009573>.
33. Нифантьев Э.В., Васянина Л.К. (1987). *Спектроскопия ЯМР³¹P*. М.: Типография Моск. Гос. Пед. Инс-т им. В.И. Ленина.
34. Кукушкин Ю.Н. (1987). *Реакционная способность координационных соединений*. Л.: Химия.
35. Шагидуллин Р.Р., Мухаметов Ф.С., Нигматуллина Р.Б. (1977). *Атлас ИК-спектров фосфорорганических соединений*. М.: Наука.
36. Kondyurin A., Rautenberg C., Steiner G., Habicher W. D., Salzer R. (2001). *Vibrational spectra of calix[4]resorcinarene isomers*. *J. Mol. Struct.*, (563–564), 503–511.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2860\(01\)00455-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2860(01)00455-0)
37. Каратаева Ф.Х., Клочков В.В. (2012). *Спектроскопия ЯМР в органической химии: в 2 частях. Часть I. Общая теория ЯМР. Химические сдвиги ¹H и ¹³C*. Казань: Казанский федеральный университет.

38. Красильникова Е.А. Сентемов В.В., Гаврилова Е.Л. (1993). Синтез амидофосфониевых солей реакцией арилгалогенидов с амидами кислот Р(III) в присутствии солей Ni (II). *Журн. общ. химии*, 63(4), 848–851.
39. Reimann E. (1969). Large scale preparation of 2,4-dihydroxybenzaldehyde using a variation of the Vilsmeierhaack reaction and isolated intermediates. *Chem. Ber.*, 102, 2881–2888.
40. Фиалков Ю.Я. (1990) Растворитель как средство управления реакций. Л.: Химия.
41. 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.
42. Беляев А.В., Венедиктов А.Б., Храненко С.П. (1983). О природе хлоридов родия. *Коорд. химия*, 9(1), 120–129.
43. 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.
44. Есина, Н.Я., Курасова М.Н., Малага У.М., Молодкин А.К., Тачаев М. В. (2011). Комплексообразование родия(III) с гипоксантином и аденином. *Научно-технический вестник Поволжья*, (6), 71–75.
45. Коновалов Л.В. (2000). О зависимости межатомных расстояний и прочности связей металл-лиганд от состояния окисления металла. *Коорд. химия*, 26(2), 83–85.
46. Глинская Л.А., Юрченко Э.Н., Солодовников С.Ф., Грачева Л.С., Клевцова Р. Ф. (1982). Кристаллическая структура и ИК спектры ди-μ-хлоро-бис(диизопропилфосфит)(диизопропилфосфито)(карбонил)хлорородия(III) ([RhCl₂(CO){P(OCH₂H₇)₂O}₂H]₂). *Журнал структурной химии*, 23(3), 79–85.
47. Preti C., & Tosi G. (1977). New Rhodium(III), Iridium(III), Palladium(II) and Platinum(II) Complexes containing benzoxazolin-2-thione as ligand. *J. Coord. Chem.*, 7, 35–41.
48. Clark, R. J. H. (1990) Synthesis, structure, and spectroscopy of metal–metal dimers, linear chains, and dimer chains. *Chem. Soc. Rev.*, 19, 107–131.
<https://doi.org/10.1039/CS9901900107>.
49. Clark R. J. H., & Hempleman A. J. (1988). Infrared, Raman, resonance Raman, and excitation profile studies of Rh₂(O₂CCH₃)₄(PPh₃)₂ and its O¹⁸ and CD₃ isotopomers. *Inorg. Chem.*, 27(13), 2225–2229. <https://doi.org/10.1021/ic00286a005>
50. Мазо Г.Я. Барановский И.Б., Щелоков Р.Н. (1979). Исследование ИК спектров поглощения карбоксилатных комплексов родия(II) с различными аксиальными лигандами. *Журн. неорг. химии*, 24(12), 3330–3336.
51. Харитонов Ю.Я., Мазо Г.Я., Князева Н.А. *Исследование ИК спектров поглощения формиатного и ацетатного комплексов родия*. В кн. *Колебательные спектры в неорганической химии*. Москва: Наука. С. 314–341.
52. Мустафина А.Р., Скрипачева В.В., Коновалов А.И. (2007). Внешнесферная ассоциация каликсаренов и других макроциклических лигандов с комплексами металлов как основа конструирования молекулярных устройств. *Успехи химии*, 76(10), 979–993.
<https://doi.org/10.1070/RC2007v076n10ABEH003727>.
53. Pregosin, P.S., & Kunz, R.W. (1979). ³¹P and ¹³C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes. In: *NMR Basic Principles and Progress / Grundlagen und Fortschritte*. Berlin–Heidelberg: Springer, 16, 155 p.
54. Гусева Е.В., Кутлахметова А.Р., Сахно Т. В. (2014). Свойства Р-функционализированных каликс[4]резорцинов. Часть 1, 2. *Вестник Казан. технол. ун-та*. 17(20), 7–9, 14–17
55. Lavnikova, I.V., Zheltobryukhov, V.F., Rakhimov, A.I., & Storozhakova N.A. (2002). Polymerization of methyl methacrylate in the presence of N-acetyl-ε-aminocaproic acid acetylamide. *Rus. J. Applied Chem.*, 75(2), 302–304
56. Korbar, A., Malavasic, T. (1995). Influence of different initiators on methyl methacrylate polymerization, studied by differential scanning calorimetry. *J. Therm. Anal.*, 44, 1357–1365.
57. Xia, J., Paik, H.J., & Matyjaszewski K. (1999). Polymerization of Vinyl Acetate Promoted by Iron Complexes. *Macromolecules*, 32(25), 8310–8314. <https://doi.org/10.1021/ma991075u>.

58. Гусева Е.В., Фесик Е.В. Структурные особенности супрамолекулярного дифенилфосфинсодержащего пероксодихлорокомплекса Rh(III), как определяющий фактор каталитической активности. *Химическая безопасность*, 8(2), 111–127. <https://doi.org/10.25514/CHS.2024.2.27007>.

References:

1. Al-Nayili, A., Majdi, H. Sh., Albayati, T.M., & Cata Saady, N.M. (2022). Formic Acid Dehydrogenation Using Noble-Metal Nanoheterogeneous Catalysts: Towards Sustainable Hydrogen-Based Energy. *Catalysts*, 12, 324–340. <https://doi.org/10.3390/catal12030324>.
2. Hai-Long, Jiang, Sanjay Kumar Singh, Jun-Min, Yan, Xin-Bo, Zhang, & Qiang, Xu (2010). Liquid-Phase Chemical Hydrogen Storage: Catalytic Hydrogen Generation under Ambient Conditions. *Chem.Sus.Chem.*, 3(5), 541–549. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000023>.
3. Fukuzumi, S., Kobayashi, T., & Suenobu, T. (2008). Efficient Catalytic Decomposition of Formic Acid for the Selective Generation of H₂ and H/D Exchange with a Water-Soluble Rhodium Complex in Aqueous Solution. *Chem. Sus. Chem.*, 1(10), 827–834. <https://doi.org/10.1002/cssc.200800147>.
4. French, S. (2020). The Role of Zero and Low Carbon Hydrogen in Enabling the Energy Transition and the Path to Net Zero Greenhouse Gas Emissions. *Johnson Matthey Technol. Rev.* 64(3), 357–370. <https://doi.org/10.1595/205651320X15910225395383>.
5. Salavatov T.Sh., Bayramova A.S., & Vorob'ev K.A. (2021). Using carbon dioxide as a chemical raw material. *The Eurasian Scientific Journal*, 13(2). <https://esj.today/PDF/03NZVN221.pdf>.
6. Braunecker, W.A., Brown, W.C., Morelli, B.C., Tang, W., Poli, R., & Matyjaszewski, K. (2007). Origin of Activity in Cu-, Ru- and Os-Mediated Radical Polymerization. *Macromolecules*, 40(24), 8576–8585. <https://doi.org/10.1021/ma702008v>.
7. Moineau, G., Granel, C., Dubois, Ph., Jerome, R., & Teyssie, Ph. (1998). Controlled radical polymerization of methyl methacrylate initiated by an alkyl halide in the presence of the Wilkinson catalyst. *Macromolecules*, 31(2), 542–544. <https://doi.org/10.1021/ma971123f>.
8. 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>.
9. Aguirre, J.D., Angeles-Boza, A.M, Chouai, A., Turro, Cl., Pellois, J.-Ph., Dunbar, K.R. (2009). Anticancer activity of heteroleptic diimine complexes of dirhodium: A study of intercalating properties, hydrophobicity and *in cellulose* activity. *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 48, 10806–10812. <https://doi.org/10.1039/B915357H>.
10. Gavrilova, E.L., Naumova, A.A., Shatalova, N.I., Burilov, A.R., Pudovik M. A., Krasil'nikova E.A., & Konovalov, A. I. (2008). The New Type of Calix[4]Resorcines Bearing Phosphonates and Phosphonium Fragments at The Lower Rim. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon, and the Related Elements*, 183(2), 561–565.
11. Jain, V.K., & Kanaiy, P.H. (2011). Chemistry of calyx[4]resorcinarenes. *Russ. Chem. Rev.*, 80(1), 77–106 (in Russ.). <https://doi.org/10.1070/RC2011v080n01ABEH004127>.
12. Hudson, R.F. (1965). *Structure and mechanism in organo-phosphorus chemistry*. London–New York: Academic Press.
13. Tolman, C. A. (1977). Steric Effects of Phosphorus Ligands in Organometallic Chemistry and Homogeneous Catalysis. *Chem. Rev.*, 77(3), 313–346 <https://doi.org/10.1021/cr60307a002>.
14. Fesik, E.V., & Guseva, E.V. (2023). Comparative assessment of the composition of the products of the interaction of [Rh₂(AcO)₄·2H₂O] with P(III)-derivative of calyx[4]resorcinuin organic environments (ethanol, acetone) and the study of bactericidal properties in oil biodegradation processes. *Advances in Chemistry and Chemical Technology*, 37 (17), 115–120 (in Russ.).
15. Guseva, E.V., Buslaeva, T.M., & Polovnyak, V.K. (2015). Complexation of Rhodium and Platinum with P-Functionalized Calix[4]resorcins. *Rus. J. Inorg. Chem.*, 60(7), 823–831. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023615070062>.

16. Potapova, A.V. (2013). Synthesis and properties of Rh (II, III) complexes with phosphorus-containing calix[4]resorcins. (Ph.D. dissertation). Kazan: Kazan National Research Technological University (in Russ.).
17. Guseva, E.V., Morozov, V.I., Karimova, D.T., Gavrilo, 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>.
18. Guseva, E. V., Gavrilo, 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>.
19. Naumova, A.A., (2008). *Synthesis of calix[4]resorcins phosphorylated along the upper and lower layers of the molecule and obtaining their complexing ability in reactions with compounds Pt(II), Pd(II), Rh(II), Rh(III)* (Ph.D. dissertation). Kazan: Kazan State Technological University (in Russ.).
20. 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>.
21. 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>.
22. Guseva, E.V., & Fesik, E.V. (2022). Catalytic activity of rhodium(III) and dirhodium(II) complexes with calix[4]phosphine by the example of the homogeneous dehydrogenation reaction of formic acid. *Proceedings of the XXIII International Chernyaev Conference on Chemistry, Analytics and Technology of Platinum Metals*. Novosibirsk: A.V. Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences. P. 138 (in Russ.).
23. Guseva, E.V., Polovnyak, V.K., & Potapova, A.V. (2011). The effect of the supramolecular rhodium(III) complex with P-functionalized calix[4]resorcinol on the kinetic features of the complex radical polymerization of methyl methacrylate and vinyl acetate. *Scientific and technical Bulletin of the Volga region*, 6, 60–67 (in Russ.).
24. Guseva, E.V., & Fesik, E.V. (2024). Comparative assessment of the composition and properties of rhodium compounds with supramolecules. *Chemical Safety Science*, 8(1), 53–90 (in Russ.).
25. Chernyaev, I.I. (1964). Synthesis of complex compounds of platinum group metals: guide. M.: Science (in Russ.).
26. Nakamoto, K. (2009). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, P. B: Applications in Coordination, Organometallic and Bioinorganic Chemistry*. New York: Wiley.
27. Lever, A. B. P. (1987). *Inorganic Electronic spectroscopy: in 2 volumes*. Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo: Elsevier.
28. Brown, D., Floyd, A., Sainsbury, M. (1992). *Organic Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Ltd.
29. Buslaeva, T.M., & Simanova, S.A. (2003). *The state of platinum metals in solutions*. In: *Analytical chemistry of platinum group metals*. M.: Unified URSS (in Russ.).
30. 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.
31. 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>.

32. 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>.
33. Nifantiev, E.V., & Vasyanina, L.K. (1987). *^{31}P NMR spectroscopy*. Moscow: Printing house Mosk. State Ped. Institute named after IN AND. Lenin (in Russ.).
34. Kukushkin, Yu.N. (1987). Reactivity of coordination compounds. L.: Chemistry (in Russ.).
35. Shagidullin, R.R., Mukhametov, F.S., & Nigmatullina, R.B. (1977). *Atlas of IR spectra of organophosphorus compounds*. M.: Science (in Russ.).
36. Kondyurin, A., Rautenberg, C., Steiner, G., Habicher, W.D., & Salzer, R. (2001). *Vibrational spectra of calix[4]resorcinarene isomers*. *J. Mol. Struct.*, (563–564), 503–511.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2860\(01\)00455-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2860(01)00455-0).
37. Karataeva, F.H., & Klochkov, V.V. (2012). *NMR spectroscopy in organic chemistry: in 2 parts. Part I. The general theory of NMR. Chemical shifts of ^1H and ^{13}C* . Kazan: Kazan Federal University (in Russ.).
38. Krasilnikova, E.A. Sentemov, V.V., & Gavrilova, E.L. (1993). Synthesis of amidophosphonium salts by reaction of aryl halides with acid amides P(III) in the presence of Ni(II) salts. *Journal of General Chemistry*, 63(4), 848–851 (in Russ.).
39. Reimann, E. (1969). Large scale preparation of 2,4-dihydroxybenzaldehyde using a variation of the Vilsmeierhaack reaction and isolated intermediates. *Chem. Ber.*, 102, 2881–2888.
40. Fialkov, Yu.Ya. (1990) Solvent as a means of controlling reactions. L.: Chemistry (in Russ.).
41. Belyaev, A.V. Fedotov, M.A., Korsunsky, V.I., Venediktov, A.B. , & Khrenenko, S.P. (1984). On the structure of polynuclear rhodium(III) chlorides. *Coordination Chemistry*, 10(7), 911–918. (in Russ.).
42. Belyaev, A.B., Venediktov, A.B., & Khrenenko, S.P. (1983) On the nature of rhodium chlorides. *Coordination Chemistry*, 9(1), 120–129 (in Russ.).
43. 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.).
44. Yesina, N.Ya., Kurasova, M.N., Malaga, U.M., Molodkin, A.K., & Tachaev, M.V. (2011). Complexation of rhodium(III) with hypoxanthine and adenine. *Scientific and Technical Bulletin of the Volga region*, (6), 71–75 (in Russ.).
45. Konovalov, L.V. (2000). On the dependence of interatomic distances and the strength of metal-ligand bonds on the state of metal oxidation. *Coordination Chemistry*, 26 (2), 83–85 (in Russ.).
46. Glinskaya, L.A., Yurchenko, E.N., Solodovnikov, S.F., Gracheva, L.S., & Klevtsova, R.F. (1982). Crystal structure and IR spectra of di- μ -chloro-bis(diisopropylphosphite)(diisopropylphosphite)(carbonyl) chlororhodium(III) ($[\text{RhCl}_2(\text{CO})\{\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}\}_2\text{H}]_2$). *Journal of Structural Chemistry*, 23(3), 79–85 (in Russ.).
47. Preti C., & Tosi G. (1977). New Rhodium(III), Iridium(III), Palladium(II) and Platinum(II) Complexes containing benzoxazolin-2-thione as ligand. *J. Coord. Chem.*, 7, 35–41.
48. Clark, R. J. H. (1990) Synthesis, structure, and spectroscopy of metal–metal dimers, linear chains, and dimer chains. *Chem. Soc. Rev.*, 19, 107–131. <https://doi.org/10.1039/CS9901900107>
49. Clark, R. J. H., & Hempleman, A. J. (1988). Infrared, Raman, resonance Raman, and excitation profile studies of $\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{PPh}_3)_2$ and its O^{18} and CD_3 isotopomers. *Inorg. Chem.*, 27(13), 2225–2229. <https://doi.org/10.1021/ic00286a005>.
50. Mazo, G.Ya. Baranovsky, I.B., & Shchelokov, R.N. (1979). Investigation of IR absorption spectra of rhodium(II) carboxylate complexes with various axial ligands. *Journal of Inorganic Chemistry*, 24(12), 3330–3336 (in Russ.).
51. Kharitonov, Yu.Ya., Mazo, G.Ya., & Knyazeva, N.A. *Investigation of IR absorption spectra of rhodium formate and acetate complexes*. In: *Vibrational spectra in inorganic chemistry*. Moscow: Nauka (pp. 314–341) (in Russ.). (pp. 186–194) (in Russ.).
52. Mustafina, A.R., Skripacheva, V.V., & Konovalov, A.I. (2007). The external Outer-sphere association of calixarenes and other macrocyclic ligands with metal complexes as the basis for

- the design of molecular devices. *Russ. Chem. Rev.*, 76(10), 979–993.
<https://doi.org/10.1070/RC2007v076n10ABEH003727>
53. Pregosin, P.S., & R.W. Kunz (1979). *NMR Basic Principles and Progress*. Berlin: Springer-Verlag. 16, 155. <https://doi.org/10.1002/mrc.1270130617>.
 54. Guseva, E. V., Kutlakhmetova, A. R., & Sakhno, T. V. (2014). Properties of P-functionalized calix[4]resorcins. Part 1, 2. *Bull. Kazan Technological University*, 17 (20), 7–9, 14–17 (in Russ.).
 55. Lavnikova, I.V., Zheltobryukhov, V.F., Rakhimov, A.I., & Storozhakova N.A. (2002). Polymerization of methyl methacrylate in the presence of N-acetyl-e-aminocaproic acid acetylamide. *Rus. J. Applied Chem.*, 75(2), 302–304.
 56. Korbar, A., & Malavasic, T. (1995). Influence of different initiators on methyl methacrylate polymerization, studied by differential scanning calorimetry. *J. Therm. Anal.*, 44, 1357–1365.
 57. Xia, J., Paik, H.J., & Matyjaszewski K. (1999). Polymerization of Vinyl Acetate Promoted by Iron Complexes. *Macromolecules*, 32(25), 8310–8314. <https://doi.org/10.1021/ma991075u>
 58. Guseva E.V., & Fesik E.V. (2024). Structural features of supramolecular diphenylphosphine-containing peroxodichloro complex Rh(III) as a determining factor of catalytic activity. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 8(2), 111–127
<https://doi.org/10.25514/CHS.2024.2.27007>.