



Материалы с новыми функциональными свойствами

УДК 546.97+547.565+543.632.585+544.777+533.72+544.42: 544.43:544.47

DOI: 10.25514/CHS.2024.2.27007

**Структурные особенности супрамолекулярного  
дифенилфосфинсодержащего пероксодихлорокомплекса Rh(III),  
как определяющий фактор каталитической активности**

*Е. В. Гусева<sup>1</sup>✉, Е. В. Фесик<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия, e-mail: [leylaha@mail.ru](mailto:leylaha@mail.ru)

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

Поступила в редакцию: 09.09.2024 г.; после доработки: 05.12.2024 г.; принята в печать: 06.12.2024 г.

**Аннотация** – Показана взаимосвязь между функциональными свойствами комплекса  $\{KPt \cdot 4[Rh^{III} (O_2^-) \cdot 2(Cl)]\}$  и его составом на примере реакций комплексно-радикальной полимеризации виниловых мономеров (метилметакрилат, винилацетат) и гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты. Выявленные закономерности протекания реакций в присутствии комплекса показали значительную роль пероксид-радикалов. Немаловажную роль выполняют объемные дифенилфосфиновые фрагменты и каликсрезорциновая матрица, способные выступать как регуляторы перераспределения электронной плотности совместно с ионами родия.

**Ключевые слова:** функциональные свойства, тетрадифенилфосфинсодержащий каликс[4]резорцин, супрамолекулярный тетрадифенилфосфинсодержащий пероксодихлорокомплекс Rh(III), комплексно-радикальная полимеризация виниловых мономеров, гомогенное разложение муравьиной кислоты, состав, строение, взаимосвязь.

Materials with new functional properties

UDC 546.97+547.565+543.632.585+544.777+533.72+544.42: 544.43:544.47

DOI: 10.25514/CHS.2024.2.27007

**Structural features of supramolecular diphenylphosphine-containing  
peroxodichloro complex Rh(III) as a determining factor of catalytic activity**

*Elena V. Guseva<sup>1</sup>✉, and Elena V. Fesik<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Kazan National Research Technological University, Federal State Budget Educational Institution of Higher Education, Kazan, Russia, e-mail: [leylaha@mail.ru](mailto:leylaha@mail.ru)

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

Received: September 9, 2024; Revised: December 5, 2024; Accepted: December 6, 2024

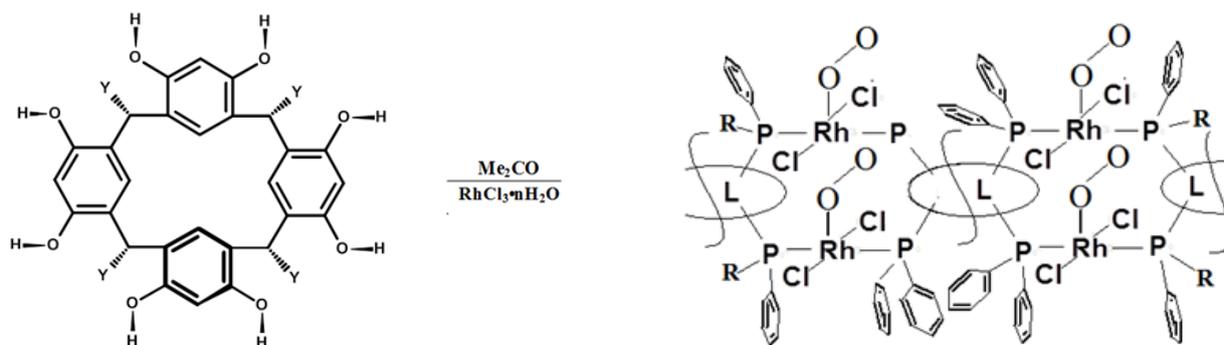
**Abstract** – The relationship between the functional properties of the complex  $\{KR1 \cdot 4[Rh^{III} (O_2^-) \cdot 2(Cl)]\}$  and its composition is shown by the example of reactions of complex radical polymerization of vinyl monomers (methyl methacrylate, vinyl acetate) and homogeneous dehydrogenation of formic acid. The revealed patterns of reactions in the presence of the complex have shown a significant role of peroxide radicals. An important role is played by volumetric diphenylphosphine fragments and a calixresorcin matrix, which can act as regulators of electron density redistribution together with rhodium ions.

**Keywords:** functional properties, tetradiphenylphosphine containing calix[4]resorcinol, supramolecular tetradiphenylphosphine-containing peroxodichloro complex Rh(III), complex radical polymerization of vinyl monomers, homogeneous decomposition of formic acid, composition, structure, relationship.

## ВВЕДЕНИЕ

Соединения родия отличает каталитическая активность к широкому кругу химических процессов [2–5]. В последние два десятилетия большое значение в каталитических процессах приобретают супрамолекулярные соединения родия [6]. В качестве супрамолекул-лигандов в комплексах используются разные макроциклы, среди которых значительный интерес представляют каликс[4]резорцины, функционализованные Р(III)-содержащими фрагментами. Примером могут являться, в частности, каликс[4]резорцины (КР), представленные в работах [7, 8]. На основе некоторых из описанных в [7, 8] Р(III)-содержащих КР синтезированы супрамолекулярные комплексы родия [9–11], состав, строение, свойства и характеристики которых подробно изложены в нашей работе [1].

Синтезированные супрамолекулярные комплексы родия исследованы на предмет каталитической активности в ряде процессов [12–19]. Среди этих соединений выделяется комплекс **1** состава  $\{KR1 \cdot 4[Rh^{III} (O_2^-) \cdot 2(Cl)]\}$ . Фрагменты  $\{KR1 \cdot 4[Rh^{III} (O_2^-) \cdot 2(Cl)]\}$  образуют разветвленную структуру с помощью арилдифенилфосфиновых групп каликсрезорциновых матриц за счет связей Rh–P и групп дихлоропероксородия(III) вне полостей супрамолекулы. Соединение **1** является симметричным парамагнитным тетрадерным комплексом.



**Рис. 1.** Структурные формулы **KR1** ( $Y = Ar-PPh_2$ , конформация «кресло», *rctt*-изомер) и соединения **1** ( $L$  – каликсрезорциновая матрица,  $R = PPh_2$ , конформация «кресло», *rctt*-изомер).

**Fig. 1.** Structural formulas of **KR1** ( $Y = Ar-PPh_2$ , "armchair" conformation, *rctt* isomer) and compounds **1** ( $L$  – calixresorcin matrix,  $R = PPh_2$ , conformation "armchair", *rctt* isomer).

Состав и характеристики соединения **1** подробно изложены в нашей работе [1].

Использование соединения **1** в качестве катализатора в реакциях комплексно-радикальной полимеризации (КРП) виниловых мономеров – метилметакрилата (ММА), винилацетата (ВА) [13, 18–19] и в реакции гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты (ГДМК) [12, 14–17] показало значительное увеличение эффективности этих процессов. Высокую каталитическую активность соединения **1** мы связываем с включением частицы  $[O_2^-]$  в состав комплекса и присутствием дифенилфосфиносодержащих групп.

*Цель настоящей работы* – исследование взаимосвязи между функциональными свойствами соединения **1** и его строением и составом на примере реакций КРП виниловых мономеров и ГДМК.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение **1** получено согласно ранее опубликованным методикам [9–11]. Исходный лиганд тетрадифенилфосфинфункционализированный каликс[4]резорцин **КР1** синтезирован авторами [7–8]. Растворители, мономеры (ММА, винилацетат), муравьиную кислоту, используемые для исследований, очищали и/или обезвоживали по стандартным методикам непосредственно перед использованием.

Для исследования процесса агрегирования **КР1** и **1** в смесях формамид–диоксан или формамид–диоксан–НСООН определяли поверхностное натяжение по методу отрыва кольца (торсионные весы типа ВТ) и электропроводность растворов (кондуктометр LM–301, стандартная ячейка LM–3000) для построения зависимостей «состав–свойство». Температура поддерживалась с помощью термостата с точностью  $\pm 0,1^\circ C$ . Подробная методика, приборы и графики концентрационных кривых изложены в работах [15, 16].

Методы исследования реакции ГДМК в присутствии соединения **1** проводили согласно ранее опубликованным методикам, которые подробно изложены в [12, 15–16]. Физико-химические характеристики соединения **1a**, выделенного после реакции гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты близки или аналогичны характеристикам соединения  $\{KRP1 \cdot 4[Rh^{III}(O_2^-)2(Cl)]\}$  (**1**) [9–11], которое использовалось в качестве катализатора процесса.

Состав, %:  $C_{100}H_{76}Cl_8O_{16}P_4Rh_4$ . 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,  $\nu/cm^{-1}$ : 3180  $\nu(O-H)_{rez}$ ; 3061  $\nu(CH)_{Ar}$ ; 2854  $\nu(CH)_{CH}$ ; 1599  $\nu(CC)_{Ar}$ ; 1403, 1305  $\nu(P-Ar)+\delta(CH)_{CH}$ ; 1160 1157, 1118,  $\{\nu(Ar), \nu(CH)_{CH}, \nu(CC), \nu(C_{Ar}O), \nu(CH)_{Ar}\}+\nu(CCC)_{Ar}+\delta[P(Ar)]$ ; 1027  $\nu(OO)$ ; 1087, 1017, 997, 975  $\{\delta[P(Ar)]+\delta(Ar), \nu(CH)_{CH}, \nu(CC), \nu(CO_{Ar}), \nu(CCC)_{Ar}, \nu(CCO)_{Ar}\}$ ; 846, 837, 800, 790, 745, 695, 617  $\{\nu(Ar), \nu(COC)_{Ar}, \nu(CC)_{Ar}, \delta(CH)_{Ar}\} + \nu(P-C_{Ar}), \delta(PC_{Ar})$ ; 538, 420, 399, 304, 266, 253  $\{\nu(P-C_{Ar}), \delta(PC_{Ar}) + \delta(CCC)_{Ar}, \delta(CCO)_{Ar} + (macrocyclic\ vibrations)\}$ ; 335  $\nu(Rh-Cl_{term})$ ; 225, 210  $\nu(Rh-P)$ .

- ЯМР<sup>1</sup>H (диметилсульфоксид DMSO-d<sub>6</sub>, CHCl<sub>3</sub>-d), δ/м.д.: 5,81 с (4H, CН); 5,77, 5,78 2с (2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 5,83, 5,92 2с (2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 6,21–6,39 м (2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>; 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 7,38–7,69 м (56H<sub>(аром)</sub>); 8,95 уш. с (8H, ОН).
- ЯМР<sup>31</sup>P: δ<sub>P</sub> = 26,12 м.д., <sup>1</sup>J<sub>Rh-P</sub> = 208 Гц. Масс-спектр: m/z 2352 [MM]<sup>0</sup>.
- ЭПР: для [Rh<sup>III</sup>(O<sub>2</sub><sup>-</sup>)] – g<sub>1</sub> = 2,103, g<sub>2</sub> = 2,028, g<sub>3</sub> = 1,974, <g> = 2,035; для резорцид-радикала g = 2,0038.

Подробно характеристики приборов, на которых проводился спектральный и физико-химический анализ соединения **1a**, а также условия съемки и проведения исследований, приведены в работе [1].

Реакцию радикальной полимеризации ММА и ВА в присутствии соединения **1** проводили с использованием дилатометра [20], термостатируемого при 60,0°C ± 0,1°C. Количество используемого мономера в каждом эксперименте (2 мл) и концентрация перекиси бензоила ПБ (0,025 г/мл или 0,1106 М) оставались постоянными во всех опытах. C<sub>1</sub> варьировали в интервале 0,5·10<sup>-4</sup>–2,0·10<sup>-4</sup> М. Молекулярно-массовое распределение определяли методом дробного осаждения [21] (для выбранных мономеров растворитель – ацетон, осадитель – дистиллированная вода). Подробная методика исследований и расчетов, физико-химические исследования образцов полимеров изложена в [13, 18–19].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

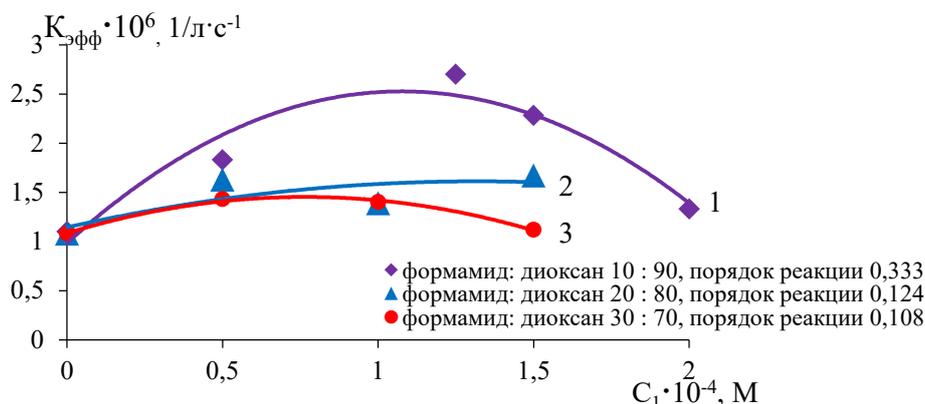
### *КРП ММА и ВА в присутствии соединения 1*

Каталитические свойства соединения **1** исследованы в реакции КРП виниловых мономеров (ММА, ВА) [13, 18–19]. Полимеры винилового ряда являются основой различных композиционных и лакокрасочных материалов, поэтому важны для разных отраслей промышленности. В настоящее время приоритетом является контролируемый синтез полимеров с заданной молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением. Реакцию полимеризации проводили в смеси формамида и диоксана при различных объемных соотношениях растворителей. В качестве иницирующей системы использовалась смесь перекиси бензоила (ПБ) и соединение **1**. Подробности методологии исследований и экспериментальные результаты приведены в [13, 18–19].

Для тестирования каталитической активности соединения **1** в модельных реакциях КРП ММА и ВА были получены зависимости константы скорости реакции (K<sub>эфф</sub>·10<sup>6</sup>, л·с<sup>-1</sup>) от концентрации соединения **1** (C<sub>1</sub>) в составе иницирующей смеси (ПБ+соединение **1**) при различных соотношениях растворителей формамид : диоксан (об. %) = 10 : 90, 20 : 80, 30 : 70 (рис. 2.).

На рисунке 2 приведена зависимость константы скорости реакции КРП ММА от концентрации соединения **1** в иницирующей смеси. Из рисунка 2 видно, что наибольшая активность достигается при C<sub>1</sub> = 1,25·10<sup>-4</sup> М, превышая значение для чистого ПБ в 2,5 раза для соотношения растворителей формамид : диоксан (об. %) = 10: 90 (кривая 1, рис.2). С ростом концентрации соединения **1**

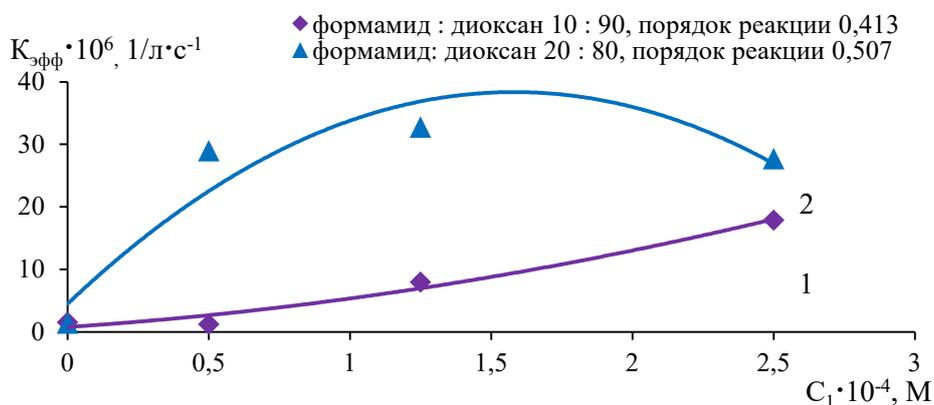
$K_{эфф}$  существенно снижается. С увеличением содержания формамида до 30 об.% в смеси растворителей  $K_{эфф}$  так же снижается, приближаясь к своему значению для  $C_1=0$  (кривая 3, рис. 2).



**Рис. 2.** Зависимость константы скорости реакции КРП MMA от концентрации соединения **1** в иницирующей смеси при разных объемных соотношениях формамида и диоксана

**Fig. 2.** The dependence of the reaction rate constant CRP MMA on the concentration of compound **1** in the initiating mixture at different volume ratios of formamide and dioxane

Для ВА наблюдается расслоение реакционной среды при увеличении в смеси растворителей содержания формамида, поэтому данные приведены только для соотношения формамид: диоксан (об. %) = 10: 90, 20: 80 (рис. 3).



**Рис. 3.** Зависимость константы скорости реакции КРП ВА от концентрации соединения **1** в иницирующей смеси при разных объемных соотношениях формамида и диоксана

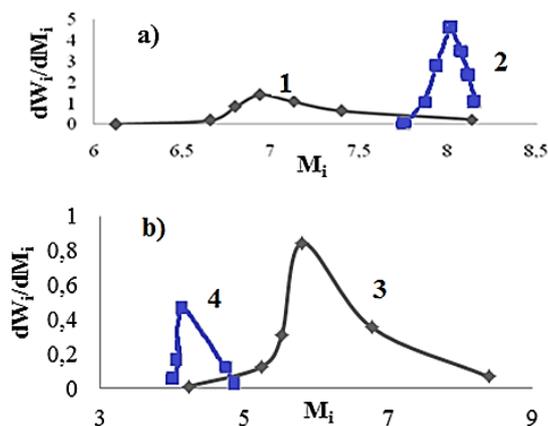
**Fig. 3.** Dependence of the reaction rate constant CRP VA on the concentration of compound **1** in the initiating mixture at different volume ratios of formamide and dioxane

На рисунке 3 представлена зависимость  $K_{эфф}$  от  $C_1$  при разных объемных соотношениях формамида и диоксана для КРП ВА. Из рисунка 3 видно, что в начальном периоде с добавлением в иницирующую смесь соединения **1** для соотношения формамида и диоксана 10:90 (об.%) происходит плавное увеличение  $K_{эфф}$  с максимальным значением  $K_{эфф} = 17,86$ , т.е. почти в 20 раз выше, чем только с ПБ. В то же время для этого же периода при соотношении формамида и диоксана 20:80 (об.%)  $K_{эфф}$  сначала довольно резко увеличивается, а затем снижается с увеличением концентрации соединения **1**, причем максимальное значение  $K_{эфф}$  достигает 32,75, т.е. более чем в 30 раз выше, чем при  $C_1 = 0$ .

Снижение  $K_{эфф}$  с увеличением концентрации инициатора вполне объяснимо рекомбинацией образующихся радикалов. Для КРП ММА (рис. 3, кривая 2) и КРП винилацетата (рис. 3, кривая 1), когда не наблюдается заметного снижения  $K_{эфф}$  с увеличением  $C_1$ , вероятно связано с разной стерической доступностью активных центров соединения **1** в зависимости от состава растворителя и зависит от растворимости мономеров в используемых растворителях. Данный вывод подтверждается и результатами расчета порядка реакции по иницирующей смеси (рис. 2–3).

Из анализа данных по порядку реакции (рис. 2) при разных соотношениях формамид: диоксан (об.%) следует, что КРП ММА зависит от содержания формамида в смеси растворителей. Данный факт можно объяснить специфической сольватацией соединения **1** в формамиде, что отмечено, например, в работе [12, 15]. Кроме того при более значительном содержании формамида (более 10 об.%) растворимость ММА в формамиде возрастает, что снижает стерическую доступность активных радикальных центров полимеризации. При этом для КРП ВА наблюдается обратная зависимость, и порядок реакции увеличивается с увеличением содержания формамида в смеси растворителей (рис. 3), что можно объяснить специфической растворимостью самого мономера ВА в бинарной смеси растворителей (формамид-диоксан) различного объемного состава. Однако данных по КРП ВА для 30% объемного содержания формамида в смеси растворителей не получено, и поэтому однозначный вывод по закономерности сделать сложно.

Исследование кинетики КРП позволяет ответить на вопросы, которые касаются молекулярно-массовых характеристик синтезируемых полимеров полиметилметакрилата и поливинилацетата (рис. 4).



**Рис. 4.** Усредненные дифференциальные (а, б,) кривые ММР при разных  $C_1$  в составе (ПБ + соединение **1**) и при разных соотношениях растворителей в составе смеси растворителей (формамид: диоксан, об. %) для образцов: полиметилметакрилата (а) – в присутствии только ПБ (1) и в присутствии ПБ+соединение **1** (2); поливинилацетата (б) – в присутствии ПБ (3) и в присутствии ПБ+соединение **1** (4).

**Fig. 4.** Differential (a, b,) curves of molecular weight distribution at different  $C_1$  in the composition (PB + compound **1**) and at different solvent ratios in the composition of the solvent mixture (formamide: dioxane, vol. %) for samples: polymethylmethacrylate (a) - in the presence of PB (1) and in the presence of PB+ compound **1** (2); polyvinyl acetate (b) – in the presence of PB (3) and in the presence of PB+ compound **1** (4).

Дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения (ММР) (рис. 4а, кривые 1, 2) для образцов полиметилметакрилата демонстрируют более узкое ММР при использовании любых количеств соединения **1** в составе иницирующей смеси (**ПБ + соединение 1**) и для любых соотношений растворителей в составе смеси формамид: диоксан (об.%). Для образцов поливинилацетата наблюдаются аналогичные результаты (рис. 4 б, кривые 3, 4). Следует выделить одно из преимуществ соединения **1** перед отмеченными ранее в [1] различными иницирующими системами. Каталитическая активность соединения **1** при КРП ММА и ВА проявляется при концентрации примерно в 10 раз меньшей по сравнению с концентрациями комплексов в работах [22–24].

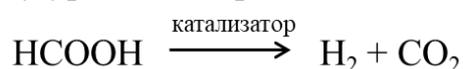
### *Реакция ГДМК в присутствии соединения 1*

Значительный интерес в прикладном и теоретическом аспектах представляет реакция ГДМК. Данный процесс может использоваться для выведения избытков НСООН, если она образуется как побочный продукт, либо в процессах гидрирования различных молекул, что принципиально важно при создании производства с минимальным воздействием на окружающую среду. Получаемый в результате реакции молекулярный водород признан наиболее перспективным альтернативным источником энергии, безвредным для окружающей среды. При этом муравьиная кислота считается одним из наилучших и безопасных источников водорода [25–28]. Отметим, что использование НСООН не требует создания специальных условий, которые необходимы при работе со сжиженным водородом. Образующийся углекислый газ может также использоваться в качестве исходного соединения в производстве поликарбонатов [29].

С теоретической точки зрения гомогенное разложение НСООН информативно для изучения способности центрального атома переходного металла к катализу путем переноса электронной плотности и активации С–Н связи  $\alpha$ -углеродных атомов, что важно для понимания механизмов каталитических процессов выделения водорода.

Ранее было показано, что каликс[4]резорцины и соединения на их основе могут агрегироваться и/или ассоциироваться в зависимости от условий реакции. Проведенные исследования растворов показали, что соединение **1** в исследуемых условиях каталитической реакции не агрегируется и находится практически в недиссоциированном состоянии [12, 14–17]. В рамках настоящей статьи отметим ряд особенностей, которые проявляются при использовании соединения **1**.

Каталитическое разложение НСООН в присутствии соединения **1** происходит по следующему уравнению реакции:



Реакция ГДМК исследована в однородных (диоксан, тетрагидрофуран, диметилформамид) и смешанных (формамид: диоксан = 10: 90, 20: 80, 30: 70 об.%) средах в широком интервале температур (40–90°C). Изучение

волюмометрически и хроматографически в серии кинетических экспериментов каталитической активности соединения **1** при  $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $2,5 \cdot 10^{-4}$ ;  $5,0 \cdot 10^{-4}$  М и при формамид : диоксан (об. %) = 10 : 90; 20 : 80; 30 : 70 показало, что зависимость объема выделяющихся газов от времени имеет вид, типичный для каталитических реакций, протекающих по уравнению псевдопервого порядка [30].

Каталитическая активность соединения **1** на порядок выше по сравнению с изученными ранее соединениями родия [25–28].

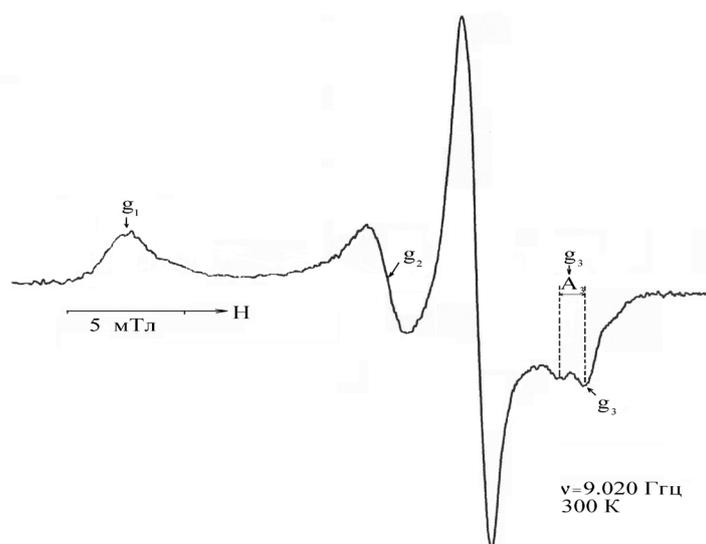
Установлено, что соединение **1** является высокоэффективным катализатором дегидрирования. Найдены оптимальные условия его применения:

- температура  $60^\circ\text{C}$ ,
- концентрация  $2,5 \cdot 10^{-4}$  М,
- состав среды – формамид: диоксан = 20: 80 об. %. [12, 15–16].

Доказана стабильность комплекса во время каталитического процесса. Получена зависимость выбранного показателя каталитической активности соединения **1**  $\text{TOF}^1$  от концентрации соединения **1**, состава среды и температуры. Реакция протекает по уравнению псевдопервого порядка и имеет первый порядок по одному координационному центру катализатора. Высокая каталитическая активность обусловлена в первую очередь наличием пероксид-ионов и возможностью перераспределения электронной плотности между координационным центром и каликсрезорциновой матрицей [12, 14, 17].

### *Структурно-химический аспект образования соединения 1.*

В спектре ЭПР (рис. 5) продукта **1**, подробно описанном в [9, 11], обнаружен сигнал от системы с неспаренным электроном, отнесенный согласно ряду источников [31–37] по виду и значениям  $g$ -факторов ( $g_1 = 2,103$ ,  $g_2 = 2,028$ ,  $g_3 = 1,974$ ,  $\langle g \rangle = 2,035$ ) к системе  $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{O}_2^-)]$ .



**Рис. 5.** Спектр ЭПР соединения **1** (кристаллический образец) [9, 11]

**Fig. 5.** EPR spectrum of compound **1** (crystal sample) [9, 11]

<sup>1</sup>. TOF = Turn Over Frequency или частота оборота каталитического центра

Результаты по  $g$ -факторам: свободного резорцид-радикала  $\langle g \rangle = 2,0038$  [38], моноядерных комплексов Rh(II) ( $\langle g \rangle$  2,2 и выше) [39–40] и катион-радикалов вида  $(Rh_2)^V$  и  $(Rh_2)^I$  [41–44] подтверждают вышеприведенный вывод.

Образование связей Rh–O–O подтверждено данными ИКС, поскольку  $\nu(O-O)$  находится  $\sim 1027 \text{ см}^{-1}$  и характерна для пероксид-иона [45]. Для аддукта молекулярного кислорода  $\nu(O-O)$  наблюдается в области  $1555\text{--}1580 \text{ см}^{-1}$ . Понижение порядка связи при превращениях дикислорода в пероксид-ион значение частоты  $\nu(O-O)$  понижается.

Проведенный сравнительный анализ растворов соединения **1** (растворители DMSO, DMSO/H<sub>2</sub>O и MeOH<sub>бездвод</sub>) и модельных систем  $M(O_2^-)$  в [32, 46–47] позволил выделить в ЭСП полосы поглощения внутрилигандных переходов ( $\lambda_{\text{max}} \sim 220\text{--}230, 245, 285 \text{ нм}$ ), высокоэнергетические полосы поглощения радикальной системы – 340, 530, 550 нм. Полосы поглощения (d–d) переходов малоинтенсивные и закрыты полосами поглощения ПЗ ( $\lambda_{\text{max}} \sim 380, 410, 440 \text{ нм}$ ) [1]. Невысокие значения  $\langle g \rangle$  в комплексе **1** указывают на существенный вклад орбиталей  $O_2^-$  в орбиталь неспаренного электрона [39].

Отметим, что для ряда пероксокомплексов Rh<sup>III</sup> с фосфинсодержащими макроциклами, насыщенными электронной плотностью [32–33], также наблюдаются спектры ЭПР с ромбичностью  $g_1, g_2 > 2, g_3 < 2$ . По данным ЭПР можно заключить, что комплекс **1** имеет ромбическое искажение координационного полиэдра. Таким образом, за счет локализации неспаренного электрона на орбиталях пероксид-иона электронная конфигурация Rh(III) стабилизируется.

В спектре ЯМР<sup>31</sup>P комплекса **1** [1] наблюдается один сигнал резонанса P<sup>31</sup> 26,12 м.д. [48], указывающий на эквивалентность всех четырех атомов фосфора макроцикла при участии их в комплексообразовании и характерный для координированного дифенилфосфина. Влияние на магнитное ядро изменений магнитного поля в присутствии неспаренного электрона приводит к некоторому увеличению КССВ ( $^1J_{\text{Rh-P}} = 208 \text{ Гц}$ ) для Rh(III) [1].

Следует отметить, что незначительная доля парамагнитных центров по отношению к общей молекулярной массе комплекса обуславливает наблюдаемое небольшое уширение спектра ЭПР и незначительное уширение резонансной линии ЯМР<sup>31</sup>P. Не исключено, что оно связано также с коротким временем релаксации электронного спина для комплексов Rh(III).

Наличие связей P→Rh подтверждается присутствием в ИКС частот  $\nu(\text{Rh-P}) \sim 225, 210 \text{ см}^{-1}$  (рис. 6) [1]. Наличие одной полосы валентных колебаний связи Rh–Cl при  $335 \text{ см}^{-1}$  указывает на *транс*-расположение хлорид-ионов по отношению к атомам фосфора [45, 49–51]. Таким образом, родий(III)-содержащий координационный полиэдр имеет *транс*-строение и является мономером.

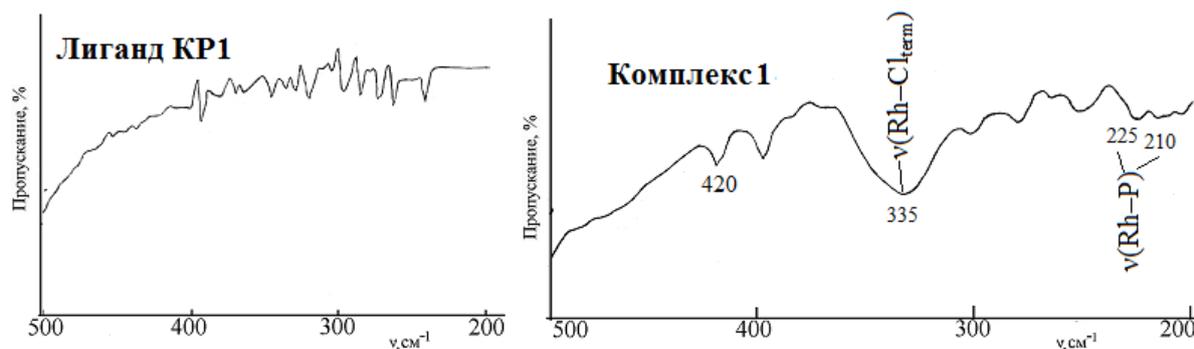


Рис. 6. ИК спектры соединений **KP1** и **1** (500–200  $\text{cm}^{-1}$ )

Fig. 6. IR spectra of compounds **KR1** and **1** (500–200  $\text{cm}^{-1}$ )

Наличие фрагмента ( $\text{O}_2^-$ ) может в принципе вызвать окисление дифенилфосфиновых групп. Если таковое происходит, то в ИКС должна появиться полоса валентных колебаний фосфорильной группировки  $\nu(\text{P}=\text{O})$  в области  $\sim 1195 \text{ cm}^{-1}$  [52–53]. Однако полоса с этой частотой в колебательном спектре отсутствует [1]. По-видимому, стабильность системы к окислению обусловлена стерическим фактором – наличием каликсрезорциновой матрицы и объемных заместителей в составе функциональных групп.

Таким образом, за счет локализации неспаренного электрона на орбиталях ( $\text{O}_2^-$ )  $d^6$ -электронная конфигурация родия стабилизируется.

Структурной единицей в соединении **1** является симметричный парамагнитный тетраядерный комплекс [1]. В комплексе **1** фрагменты  $\{\text{KP1}\cdot 4[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{O}_2^-)\cdot 2(\text{Cl})]\}$  образуют разветвленную структуру с помощью арилдифенилфосфиновых групп каликсрезорциновых матриц за счет связей Rh–P и групп дихлоропероксородия(III) вне полостей супрамолекулы.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере двух разных каталитических реакций – КРП виниловых мономеров (ММА, ВА) и ГДМК показана взаимосвязь между каталитическими свойствами  $\{\text{KP1}\cdot 4[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{O}_2^-)\cdot 2(\text{Cl})]\}$  (соединение **1**), и его составом. Отмеченные особенности состава соединения **1** – наличие частицы  $\text{O}_2^-$ . Закономерности протекания реакций КРП виниловых мономеров (ММА, ВА) и ГДМК в присутствии каталитических количеств соединения **1** демонстрируют, что его значительная каталитическая активность определяется в первую очередь наличием пероксид-радикалов.

Как выяснено ранее в наших работах [14, 17], первой стадией реакции ГДМК будет замещение пероксид-радикала на молекулу растворителя в отличие от соединений, не включающих частицы  $\text{O}_2^-$ . Немаловажную роль выполняют объемные дифенилфосфиновые фрагменты и каликсрезорциновая матрица, выступающие в качестве регуляторов перераспределения электронной плотности совместно с ионами родия.

В реакциях КРП виниловых мономеров (ММА, ВА) частицы  $\text{O}_2^-$  способствует образованию комплексного радикала, что приводит к увеличению числа центров роста макромолекул. На стадии роста цепи комплекс **1** снижает

активационный барьер для присоединения последующего мономерного звена. На стадии обрыва цепи присутствие комплекса **1** позволяет снизить активационный барьер рекомбинации макрорадикалов.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

### Список литературы:

1. Гусева Е.В., Фесик Е.В. (2024). Сравнительная оценка состава и свойств соединений родия и платины с Р(III)-производными каликс[4]резорцинов. *Химическая безопасность*, 8(2), стр. 78–110. <https://doi.org/10.25514/CHS.2024.2.27006>.
2. Illés G., Németh C., Hidas K.I., Surányi J., Tóth A., Pajor F., & Póti P. (2022). Synthesis of New Type Polymers by Quasi-Living Atom Transfer Radical Polymerization. *Polymers (MDPI)*, 14(14), 2795–2819. <https://doi.org/10.3390/polym14142795>.
3. Takano Sh., Kochi T., & Kakiuchi F. (2016). Synthesis and Reactivity of Phosphine-Quinolinolato Rhodium Complexes: Intermediacy of Vinylidene and (Amino)carbene Complexes in the Catalytic Hydroamination of Terminal Alkynes. *Organometal.*, 35(24), 4112–4125. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00853>.
4. Rubio-Perez L., Azpiroz R., Di Giuseppe A., Polo V., Castarlenas R., Perez-Torrente J. J., & Oro L. A. (2013). Pyridine-Enhanced Head-to-Tail Dimerization of Terminal Alkynes by a Rhodium–N-Heterocyclic-Carbene Catalyst. *Chem. Eur. J.*, 19(45), 15304–15314. <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201302079>.
5. Evans P.A. (2005). *Modern Rhodium - Catalyzed Organic Reactions*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
6. Bauder C., & Sémeril D. (2019). Styrene hydroformylation with cavity-shaped ligands. *J. Eur. Inorg. Chem.*, 2019(47), 4951–4965. <https://doi.org/10.1002/ejic.201900974>.
7. 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.
8. Наумова А.А. Дис. ... канд. хим. наук. Казань: Казанский государственный технологический университет, 2008.
9. Гусева Е.В., Буслаева Т. М., Половняк В. К. (2015). Комплексообразование родия и платины с Р-функционализированными каликс[4]резорцинами. *Журн. неорг. химии*, 60(7), 908–916.
10. Потапова А.В. Дис. ... канд. хим. наук. Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2013.
11. 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.
12. Гусева Е.В., Фесик Е.В., Потапова А.В. (2022). Каталитическая активность супрамолекулярных диметиламино- и дифенилфосфиносодержащих пероксодихлорокомплексов Rh<sup>III</sup> на примере изучения кинетики гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты. *Макрогетероциклы*, 15(3), 195–203. <https://doi.org/10.6060/mhc224591g>.

13. Гусева Е.В., Потапова А.В. (2019). Комплексно-радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии тетра{пероксодихлорфосфинродий(III)}каликс[4]резорцина. *Тенденции развития науки и образования*, 49, часть 12, 38–42. <http://dx.doi.org/10.18411/lj-04-2019-252>
14. Guseva, E.V., Potapova, A.V. (2019). Simulation of the mechanism of the reaction of homogeneous dehydrogenation of formic acid in the presence of a complex compound Rh(III) with P-functionalized calix[4]resorcinol. *Polish J. Science*, 1 (14), 12–19.
15. Гусева Е. В., Потапова А. В., Сайфутдинов А. М., Наумова А. А., Половняк В. К. (2012). Кинетика гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты в присутствии супрамолекулярного комплекса родия(III) с Р-функционализированным каликс[4]резорцином. *Журн. общей химии*, 82(5), 719–726.
16. Гусева Е. В., Потапова А. В., Сайфутдинов А. М., Гришин Е.И. (2011). Гомогенное дегидрирование муравьиной кислоты комплексным соединением родия(III) с Р-функционализированным каликс[4]резорцином. Часть 1. Агрегационные и каталитические свойства. *Вестник Казан. технол. ун-та*, 14(6), 16–23.
17. Гусева Е.В., Потапова А.В., Сайфутдинов А.М., Гришин Е.И. (2011). Гомогенное дегидрирование муравьиной кислоты комплексным соединением родия(III) с Р-функционализированным каликс[4]резорцином. Часть 2. Квантовохимическое моделирование механизма реакции. *Вестник Казан. технол. ун-та*, 14(6), 290–296.
18. 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.
19. Потапова А.В., Гусева Е.В., Сайфутдинов А.М. (2011). Влияние супрамолекулярного комплекса родия(III) с Р-функционализированным каликс[4]резорцином на кинетические особенности комплексно-радикальной полимеризации метилметакрилата. *Вестник Казан. технол. ун-та*, 14(3), 51–57.
20. Шибаева В.П., Лачинов М.Б., Черникова Е.В. (2002). *Методические разработки к практическим работам по синтезу ВМС*: в 2 т., Т. 2. Москва: МГУ.
21. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. (1972). *Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений*. Л: Химия.
22. 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.
23. Korbar, A., & Malavasic, T. (1995). Influence of different initiators on methyl methacrylate polymerization, studied by differential scanning calorimetry. *J. Therm. Anal.*, 44, 1357–1365.
24. 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>
25. Gan W., Dyson P.J., & Laurency G. (2009). Hydrogen Storage and Delivery: Immobilization of a Highly Active Homogeneous Catalyst for the Decomposition of Formic Acid to Hydrogen and Carbon Dioxide. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 98(2), 205–213. <http://dx.doi.org/10.1007/s11144-009-0096-z>
26. Boddien A., Loges B., Junge H., & Beller M. (2008). Hydrogen Generation at Ambient Conditions: Application in Fuel Cells. *Chem. Sus. Chem.*, 1(8–9), 751–758. <https://doi.org/10.1002/cssc.200800093>.
27. Fukuzumi S., Kobayashi T., & Suenobu T. (2008). Efficient Catalytic Decomposition of Formic Acid for the Selective Generation of H<sub>2</sub> 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>.
28. 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>.

29. 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>.
30. Денисов Е.Т. (1988) *Кинетика гомогенных химических реакций*. М: ВШ.
31. Hetterscheid D. G. H., & De Bruin B. (2006). Open-shell rhodium and iridium species in (catalytic) oxygenation reactions. *J. Mol. Catalysis A: Chem.*, 251(1–2), 291–296. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.02.009>.
32. Moszner, M. (2004). Water replacement on decaqua-di-rhodium(II)-cation; synthesis of superoxo and peroxo rhodium(III) complexes with N-donor ligands. *Inorg. Chim. Acta*, 357, 3613–3620. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2004.04.021>.
33. Anderson, J. E., Yao C. L., & Kadish K. M. (1986). Electroreduction of the Dioxygen Adduct of Rhodium Tetraphenylporphyrin: (TPP)Rh(O<sub>2</sub>). *Inorg. Chem.*, 25(18), 3224–3228. <https://doi.org/10.1021/ic00238a027>.
34. Wayland, B.B., & Newman, A.R. (1981). Dioxygen and Nitric Oxide Complexes of Rhodium Porphirins. *Inorg. Chem.*, 20(9), 3093–3097. <https://doi.org/10.1021/ic50223a067>.
35. Raynor, J.B., Gillard, R.D., & Pedrosa de Jesus, J. D. (1982). Paramagnetic Dioxygen Complexes of Rhodium. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (6), 1165–1166. <https://doi.org/10.1039/DT9820001165>.
36. Wayland, B.B., Newman, & A.R. (1979). Dioxygen Complexes of Rhodium Porphirins. *J. Am. Chem. Soc.*, 101(21), 6472–6473. <https://doi.org/10.1021/ja00515a073>.
37. Vaska, L. (1976). Dioxygen–Metal Complexes: Toward a Unified View. *Acc. Chem. Res.*, 9(5), 175–183. <https://doi.org/10.1021/ar50101a002>.
38. Янилкин В.В., Рыжкина И.С., Настапова Н.В., Паширова Т.Н., Бабкина Я.А., Бурилов А.Р., Морозов В.И., Коновалов А.И. (2003). Одноэлектронное окисление и нуклеофильность каликс[4]резорцинаренов. *Изв. АН. Сер. хим.*, (5), 1082–1088.
39. Ротов А.В., Жиляев А.Н. Барановский И.Б., Ларин Г.М. (1989). Влияние лигандов на электронное строение β-дикетонатных комплексов Rh<sup>II</sup> по данным ЭПР. *Журн. неорг. химии*, 34(7), 1899–1901.
40. Vrielinck H., Sabbe K., Callens F., & Matthys P. (2001). Detection of charge compensating cation vacancies near Rh<sup>2+</sup> complexes in AgCl and NaCl using Q-band ENDOR. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 (9), 1709–1716. <https://doi.org/10.1039/b008244i>.
41. 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, 707–796.
42. Kadish, K.M., Phan, T.D., Giribabu, L., Caemelbecke, E.V., & Bear, J.L. (2003). Substituent and isomer effects on structural, spectroscopic, and electrochemical properties of dirhodium(III, II) complexes containing four identical unsymmetrical bridging ligands. *Inorg. Chem.*, 42 (26), 8663–8673. <https://doi.org/10.1021/Ic034963L>.
43. Kawamura, T., Katayama H., Nishikawa, H., & Yamabe, T. (1989). Ligand dependence of electronic configuration of the Rh-Rh bond in Rh<sub>2</sub><sup>5+</sup> complexes as studied by electron spin resonance and electrochemistry. *J. Am. Soc.*, 111(21), 8156–8160. <https://doi.org/10.1021/ja00203a015>.
44. Kawamura, T., Fukamachi, K., Soba, T., Hayashida, S., & Yonezawa, T (1981). Electronic structure of Rh-Rh bond in Rh<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CR)<sub>4</sub>(PY<sub>3</sub>)<sub>2</sub> by electron spin resonance study of their cation radicals. *J. Am. Chem. Soc.*, 103(2), 364–369. <https://doi.org/10.1021/ja00392a021>.
45. Nakamoto, K. (2009). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, P. B: Applications in Coordination, Organometallic and Bioinorganic Chemistry*. New York: Wiley.
46. Lever, A. B. P. (1987). *Inorganic Electronic spectroscopy: in 2 volumes*. Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo: Elsevier.
47. Свердлова О.В. (1985). *Электронные спектры в органической химии*. Л.: Химия.
48. Нифантьев Э.В., Васянина Л. К. (1987). *Спектроскопия ЯМР<sup>31</sup>P*. М.: Типография Моск. Гос. Пед. Инс-т им. В.И. Ленина.

49. 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.
50. Коновалов Л.В. (2000). О зависимости межатомных расстояний и прочности связей металл-лиганд от состояния окисления металла. *Коорд. химия*, 26(2), 83–85.
51. 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) ([RhCl<sub>2</sub>(CO){P(OCH<sub>2</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>O}<sub>2</sub>H]<sub>2</sub>). *Журнал структурной химии*, 23(3), 79–85.
52. Шагидуллин Р.Р., Мухаметов Ф.С., Нигматуллина Р.Б. (1977). *Атлас ИК-спектров фосфорорганических соединений*. М.: Наука.
53. 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).

References:

1. Guseva E.V., & Fesik E.V. (2024). Comparative assessment of the composition and properties of rhodium and platinum compounds with P(III)-derivatives of calix[4]resorcins. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 8(2), 78–110.  
<https://doi.org/10.25514/CHS.2024.2.26006>.
2. Illés, G., Németh, C., Hidas, K.I., Surányi, J., Tóth, A., Pajor, F., & Póti, P. (2022). Synthesis of New Type Polymers by Quasi-Living Atom Transfer Radical Polymerization. *Polymers (MDPI)*, 14(14), 2795–2819. <https://doi.org/10.3390/polym14142795>.
3. Takano, Sh., Kochi, T., & Kakiuchi, F. (2016). Synthesis and Reactivity of Phosphine-Quinolinolato Rhodium Complexes: Intermediacy of Vinylidene and (Amino)carbene Complexes in the Catalytic Hydroamination of Terminal Alkynes. *Organometal.*, 35 (24), 4112–4125. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00853>.
4. Rubio-Perez L., Azpiroz R., Di Giuseppe A., Polo V., Castarlenas R., Perez-Torrente J. J., & Oro L. A. (2013). Pyridine-Enhanced Head-to-Tail Dimerization of Terminal Alkynes by a Rhodium–N-Heterocyclic-Carbene Catalyst. *Chem. Eur. J.*, 19(45), 15304–15314.  
<http://dx.doi.org/10.1002/chem.201302079>.
5. Evans P.A. (2005). *Modern Rhodium - Catalyzed Organic Reactions*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
6. Bauder, C., & Sémeril D. (2019). Styrene hydroformylation with cavity-shaped ligands. *J. Eur. Inorg. Chem.*, 2019(47), 4951–4965. <https://doi.org/10.1002/ejic.201900974>.
7. 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.
8. 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.).
9. 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>.
10. 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.).
11. Guseva, E.V., Morozov, V.I., Karimova, D.T., Gavrilova, E.L., Naumova, A.A., Polovnyak, V.K., & Krasil'nikova, E.A. (2010). Reaction of Rhodium Trichloride with P-Functionalized

- Calix[4]resorcinols in Various Media. *Rus. J. Gen. Chem.*, 80(1), 47–59.  
<https://doi.org/10.1134/S1070363210010081>.
12. Guseva, E.V., Fesik, E.V., & Potapova, A.V. (2022). Catalytic Activity of Supramolecular Dimethylamine- and Diphenylphosphine-Containing Rh<sup>III</sup> Peroxodichloro-Complexes on the Example of Studying the Kinetics of Homogeneous Dehydrogenation of Formic Acid. *Macroheterocycles*, 15(3), 195–203. <https://doi.org/10.6060/mhc224591g>.
  13. Guseva, E.V., & Potapova, A.V. (2019). Complex radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of tetra {peroxodichlorophosphinrodium (III)} calix [4] resorcinol. *Trends in the development of science and education*, (49), part 12, 38–42 (in Russ.).  
<http://dx.doi.org/10.18411/lj-04-2019-252>.
  14. Guseva, E.V., & Potapova, A.V. (2019). Simulation of the mechanism of the reaction of homogeneous dehydrogenation of formic acid in the presence of a complex compound Rh(III) with P-functionalized calix[4]resorcine. *Polish J. Science*, 1(14), 12–19.
  15. Guseva, E.V., Sokolova, A.V., Saifutdinov, A.M., Naumova, A.A., & Polovnyak, V.K. (2012). Kinetics of Homogeneous Dehydrogenation of Formic Acid in the Presence of Supramolecular Rhodium(III) Complex with P-Functionalized Calix[4]resorcine. *Rus. J. Gen. Chem.*, 82(5), 827–834. <https://doi.org/10.1134/S1070363212050040>.
  16. Guseva, E.V., Potapova, A.V., Sayfutdinov A.M., & Grishin E.I. (2011). Homogenous Decomposition of Formic Acid by Complexes of Rh (III) with P-Funktionalized Calyx[4]resorcine. Part I. Aggregation and catalytic properties. *Bull. Kazan Technological University*, 14 (6), 16–23 (in Russ.).
  17. Guseva, E.V., Potapova, A.V., Sayfutdinov, A.M., & Grishin, E.I. (2011). Homogenous Decomposition of Formic Acid by Complexes of Rh (III) with P-Funktionalized Calyx[4]resorcine. Part II. Quantum-chemical modelling of the reaction mechan. *Bull. Kazan Technological University*, 14(6), 290–296 (in Russ.).
  18. 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.).
  19. Potapova, A.V., Guseva, E.V., & Sayfutdinov, A.M. (2011). Influence of the Supermolecular Complexes of Rh (III) with P-funktionalized Calyx[4]resorcine on Kinetic Features of Complex-Radical Polymerization of Methyl Methacrylate. *Bull. Kazan Technological University*, 14(3), 51–57 (in Russ.).
  20. Shibaeva, V.P., Lachinov, M.B., & Chernikova, E.V. (2002). *Methodological developments for practical work on the synthesis of IUD: in 2 volumes. V. 2*. Moscow: Moscow State University (in Russ.).
  21. Toroptseva, A.M., Belogorodskaya, K.V., & Bondarenko, V.M. (1972). *Laboratory workshop on chemistry and technology of high molecular weight compounds. L: Chemistry* (in Russ.).
  22. 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.
  23. Korbar, A., & Malavasic, T. (1995). Influence of differet initiators on methyl methacrylate polymerization, studied by differential scanning calorimewry. *J. Therm. Anal.*, 44, 1357–1365.
  24. 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>
  25. Gan, W., Dyson, P.J., & Laurency, G. (2009). Hydrogen Storage and Delivery: Immobilization of a Highly Active Homogeneous Catalyst for the Decomposition of Formic Acid to Hydrogen and Carbon Dioxide. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 98(2), 205–213.  
<http://dx.doi.org/10.1007/s11144-009-0096-z>.
  26. Boddien, A., Loges, B., Junge, H., & Beller, M. (2008). Hydrogen Generation at Ambient Conditions: Application in Fuel Cels. *Chem. Sus. Chem.*, 1(8–9), 751–758.  
<https://doi.org/10.1002/cssc.200800093>.

27. Fukuzumi, S., Kobayashi, T., & Suenobu, T. (2008). Efficient Catalytic Decomposition of Formic Acid for the Selective Generation of H<sub>2</sub> 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>.
28. 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>.
29. 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>.
30. Denisov, E.T. (1988) *Kinetics of Homogeneous Chemical Reactions*. Moscow: Graduate School
31. Hettler, D. G. H., & De Bruin, B. (2006). Open-shell rhodium and iridium species in (catalytic) oxygenation reactions. *J. Mol. Catalysis A: Chem.*, 251(1–2), 291–296. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.02.009>.
32. Moszner, M. (2004). Water replacement on decaqua-di-rhodium(II)-cation; synthesis of superoxo and peroxo rhodium(III) complexes with N-donor ligands. *Inorg. Chim. Acta*, 357, 3613–3620. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2004.04.021>
33. Anderson, J.E., Yao C.L., & Kadish K.M. (1986). Electroreduction of the Dioxygen Adduct of Rhodium Tetraphenylporphyrin: (TPP)Rh(O<sub>2</sub>). *Inorg. Chem.*, 25(18), 3224–3228. <https://doi.org/10.1021/ic00238a027>.
34. Wayland, B.B., Newman, A.R. (1981). Dioxygen and Nitric Oxide Complexes of Rhodium Porphirins. *Inorg. Chem.*, 20(9), 3093–3097. <https://doi.org/10.1021/ic50223a067>.
35. Raynor, J.B., Gillard, R.D., & Pedrosa de Jesus, J. D. (1982). Paramagnetic Dioxygen Complexes of Rhodium. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (6), 1165–1166. <https://doi.org/10.1039/DT9820001165>.
36. Wayland, B. B., & Newman, A.R. (1979). Dioxygen Complexes of Rhodium Porphirins. *J. Am. Chem. Soc.*, 101(21), 6472–6473. <https://doi.org/10.1021/ja00515a073>.
37. Vaska, L. (1976). Dioxygen–Metal Complexes: Toward a Unified View. *Acc. Chem. Res.*, 9(5), 175–183. <https://doi.org/10.1021/ar50101a002>.
38. Yanilkin, V.V., Ryzhkina, I.S., Nastapova, N.V., Pashirova, T.N., Babkina, Y.A., Burilov, A.R., Morozov, V.I., & Kononov, A.I. (2003). Single-electron oxidation and nucleophilicity of aminomethylated calix[4]resorcinarenes. *Russ. Chem. Bull.*, 52, 1142–1149. <https://doi.org/10.1023/A:1024713408780>.
39. Rotov, A.V., Zhilyaev, A.N. Baranovsky, I.B., & Larin, G.M. (1989). Effect of ligands on the electronic structure of β-diketonate complexes of RhII according to ESR data. *J. Inorg. Chem.*, 34(7), 1899–1901 (in Russ.).
40. Vrielinck, H., Sabbe, K., Callens, F., & Matthys, P. (2001). Detection of charge compensating cation vacancies near Rh<sup>2+</sup> complexes in AgCl and NaCl using Q-band ENDOR. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3(9), 1709–1716. <https://doi.org/10.1039/b008244j>.
41. 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.
42. Kadish, K. M., Phan, T. D., Giribabu, L., Caemelbecke, E. V., & Bear, J. L. (2003). Substituent and isomer effects on structural, spectroscopic, and electrochemical properties of dirhodium(III, II) complexes containing four identical unsymmetrical bridging ligands. *Inorg. Chem.*, 42(26), 8663–8673. <https://doi.org/10.1021/Ic034963L>.
43. Kawamura, T., Katayama H., Nishikawa, H., & Yamabe, T. (1989). Ligand dependence of electronic configuration of the Rh-Rh bond in Rh<sub>2</sub><sup>5+</sup> complexes as studied by electron spin resonance and electrochemistry. *J. Am. Soc.*, 111(21), 8156–8160. <https://doi.org/10.1021/ja00203a015>.
44. Kawamura, T., Fukamachi, K., Soba, T., Hayashida, S., & Yonezawa, T (1981). Electronic structure of Rh-Rh bond in Rh<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CR)<sub>4</sub>(PY<sub>3</sub>)<sub>2</sub> by electron spin resonance study of their cation radicals. *J. Am. Chem. Soc.*, 103(2), 364–369. <https://doi.org/10.1021/ja00392a021>.

45. Nakamoto, K. (2009). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, P. B: Applications in Coordination, Organometallic and Bioinorganic Chemistry*. New York: Wiley.
46. Lever, A. B. P. (1987). *Inorganic Electronic spectroscopy: in 2 volumes*. Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo: Elsevier.
47. Sverdlova, O.V. (1985). *Electronic spectra in organic chemistry*. L.: Chemistry (in Russ.).
48. Nifantiev, E.V., & Vasyanina, L.K. (1987). *<sup>31</sup>P NMR spectroscopy*. Moscow: Printing house Mosk. State Ped. Institute named after IN AND. Lenin (in Russ.).
49. 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.).
50. 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.).
51. Glinskaya, L.A., Yurchenko, E.N., Solodovnikov, S.F., Gracheva, L.S., & Klevtsova, R.F. (1982). Crystal structure and IR spectra of di- $\mu$ -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.).
52. Shagidullin, R.R., Mukhametov, F.S., & Nigmatullina, R.B. (1977). *Atlas of IR spectra of organophosphorus compounds*. M.: Science (in Russ.).
53. 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).