

УДК 546.865:544.653:547.567.4:547.565.2

Авторы поздравляют академика И.Л. Еременко с 70-летним юбилеем

МОНОЯДЕРНЫЕ КАТЕХОЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ СУРЬМЫ(V) С ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМИ ПИРИДИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

© 2020 г. Л. С. Охлопкова¹, И. В. Смолянинов², Е. В. Баранов¹, А. И. Поддельский¹, *

¹Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

²Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

*e-mail: aip@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 27.12.2019 г.

После доработки 30.01.2020 г.

Принята к публикации 31.01.2020 г.

Получен ряд катехолатных комплексов триарилсурьмы(V) с *p*-диметиламинопиридином и *p*-цианопиридином общего вида [(Cat)SbAg₃(*p*-Me₂N-Py)] (комплексы I–IV) и [(Cat)SbAg₃(*p*-CN-Py)] (комплексы V–VII) и изучены их молекулярное строение и электрохимические свойства. В качестве редокс-активного лиганда использованы 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон, 4,5-пиперазин-1,4-дил-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон, 4,5-дихлор-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон. Молекулярное строение ряда комплексов в кристаллическом состоянии установлено методом PCA (CIF files CCDC 1974173 (I · 0.5толуол), 1974174 (II · 2толуол), 1974175 (V), 1974176 (VI · гексан), 1974177 (VII)). Все комплексы имеют искаженное октаэдрическое строение, дополнительный нейтральный пиридиновый лиганд занимает одно из апикальных положений. Электрохимические превращения комплексов исследованы методом циклической вольтамперометрии в растворе хлористого метилена. Введение в молекулу комплекса замещенного пиридина не изменяет механизм электроокисления комплексов. При этом для всех комплексов с *p*-диметиламинопиридином происходит существенный сдвиг обоих потенциалов окисления в катодную область (0.13–0.21 В для потенциала первого процесса окисления и до 0.3–0.4 В для потенциала второго процесса окисления). Подобный сдвиг для комплекса с *p*-цианопиридином значительно менее выражен (0.05 В для потенциала первого окислительного процесса комплекса V по сравнению с I).

Ключевые слова: редокс-активный лиганд, сурьма(V), *о*-хинон, пиридин, рентгеноструктурный анализ, циклическая вольтамперометрия

DOI: 10.31857/S0132344X20060080

Некоторые из соединений сурьмы(III/V) являются компонентами металлосодержащих лекарственных препаратов, которые уже длительное время используются в клинической практике. Координационные и металлоорганические соединения сурьмы обладают широким спектром фармакологической активности, что обуславливает постоянный интерес к ним [1–5]. Было установлено, что биологическая активность комплексов сурьмы(V) существенно зависит от типа лигандов, входящих в состав комплексов. Так, наиболее действенными против некоторых видов рака крови являются соединения с серосодержащими лигандами, а наличие галогенов в координационной сфере сурьмы порой оказывает негативное влияние. Во многих лекарственных препаратах фармакологической активностью обладают гетероциклические группы. В случае сурьмаоргани-

ческих соединений введение N-гетероциклических групп также демонстрирует положительную динамику в сравнении с кислородсодержащими лигандами [5]. Ранее было показано, что катехолаты сурьмы(V) проявляют антирадикальную и биологическую активность [6, 7]. При этом введение различных дополнительных нейтральных лигандов в комплексы сурьмы может привести не только к смещению потенциалов окисления редокс-активного лиганда в катодную или анодную области в зависимости от природы дополнительного лиганда, но и полностью изменить механизм редокс-переходов, что приведет к существенному изменению поведения соответствующих комплексов в различных биохимических процессах (например, перехват свободных радикалов, процесс перекисного окисления липидов и др.).

В настоящей статье мы представляем результаты исследований молекулярного и электронного строения и особенностей редокс-поведения катехолатов сурьмы(V) с *p*-диметиламинопиридином и *p*-цианопиридином общего вида [(Cat)SbAr₃(*p*-Me₂N-Py)] (I–III, Ar = Ph; IV, Ar = *p*-Tol) и [(Cat)SbAr₃(*p*-CN-Py)] (V, VI, Ar = Ph; VII, Ar = *p*-Tol).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез, выделение и исследование свойств комплексов проводили в вакуумированных ампулах в отсутствие кислорода. Органические растворители, используемые в работе (ТГФ, ацетон, диэтиловый эфир, толуол, пиридин, гексан, пентан), очищали по стандартным методикам [8]. (3,6-Ди-*трет*-бутилкатехолато)трифенилсурьма(V) [9], (3,6-ди-*трет*-бутилкатехолато)-три-*p*-толилсурьма(V) [10], (4,5-(N,N'-диэтилендиамино)-3,6-ди-*трет*-бутил-катехолато)трифенилсурьма(V) [11], (4,5-дихлор-3,6-ди-*трет*-бутилкатехолато)трифенилсурьма(V) [12] синтезировали по описанным литературным процедурам.

Спектры ЯМР ¹H, ¹³C{¹H} регистрировали на спектрометрах Bruker AVANCE DPX-200 и Bruker Avance III, внутренний стандарт – тетраметилсилан, растворитель CDCl₃. ИК-спектры регистрировали на Фурье-ИК спектрометре ФСМ 1201 и Bruker VERTEX 70 в вазелиновом масле.

Элементный анализ выполняли на C,H,N-анализаторе Euro EA 3000, а также методом пиролизического разложения в токе кислорода.

Измерение потенциалов окисления проводили методом ЦВА в трехэлектродной ячейке с помощью потенциостата IPC-рго в среде аргона. Рабочий электрод – стационарный стеклоуглеродный электрод с диаметром 2 мм, вспомогательный электрод – платиновая пластина (*S* = 18 мм²). Электрод сравнения – Ag/AgCl/KCl_{нас} с водонепроницаемой диафрагмой. Скорость развертки потенциала 0.2 В/с.

Синтез комплекса (3,6-ди-*трет*-бутилкатехолато)трифенил-(*p*-диметиламинопиридин)сурьмы(V) (3,6-DBCat)SbPh₃(*p*-Me₂N-Py) (I). Раствор (3,6-ди-*трет*-бутилкатехолато)трифенилсурьмы(V) (257 мг, 0.45 ммоль) в толуоле (20 мл) постепенно добавляли к раствору *n*-диметиламинопиридина (54.9 мг, 0.45 ммоль) в толуоле (15 мл). Реакция продолжалась 30 мин при комнатной температуре. После как концентрирования раствор выдерживали в течение 24 ч при 0°C. Выпавший мелкокристаллический осадок отфильтровывали и высушивали в вакууме. Перекристаллизацией из смеси толуол–гексан (1 : 1) получили монокри-

сталлы I · 0.5толуол, пригодные для РСА. Выход 0.31 г (92%).

Найдено, %: C 67.21; H 6.47; Sb 17.37.
Для C₃₉H₄₅N₂O₂Sb (I)
вычислено, %: C 67.35; H 6.52; Sb 17.51.

ИК-спектр (ваз. масло; ν, см⁻¹): 1579 ср, 1535 с, 1493 ср, 1478 ср, 1444 с, 1430 с, 1404 с, 1350 с, 1308 ср, 1296 сл, 1282 ср, 1261 с, 1242 с, 1226 с, 1199 ср, 1186 ср, 1147 ср, 1122 сл, 1066 с, 1022 сл, 1009 с, 976 с, 941 с, 926 сл, 805 с, 789 ср, 759 сл, 736 с, 728 с, 694 с, 658 сл, 645 ср, 593 сл, 543 сл, 526 ср, 465 ср, 452 ср. ЯМР ¹H (CDCl₃; δ, м.д.): 1.41 (с., 18H, *t*-Bu), 2.95 (с., 6H, (CH₃)₂N), 6.27 (д., *J* = 7.0 Гц, 2H, Py), 6.55 (с., 2H, C₆H₂), 7.3–7.4 (м., 9 H, *o,p*-H, Ph), 7.7–7.8 (м., 6 H, *m*-H, Ph), 7.94 (д., *J* = 7.0 Гц, 2H, Py). ЯМР ¹³C{¹H} (CDCl₃; δ, м.д.): 29.51 (CH₃, *t*-Bu), 34.09 (C, *t*-Bu), 39.09 ((CH₃)₂N), 105.76, 113.15, 128.20, 128.36 (*m*-C, SbPh₃), 129.01, 129.51 (*p*-C, SbPh₃), 131.88, 134.98 (*o*-C, SbPh₃), 143.14 (CO), 146.35 (CO), 146.74 (C–N), 154.82 (C_{ар}–N).

Синтез комплексов II–VII проводили по методу, аналогичному для комплекса I.

(4,5-(N,N'-Диэтилендиамино-1,4-диил)-3,6-дигрет-бутилкатехолато)трифенил-(*p*-диметиламинопиридин)сурьма(V) (4,5-Pip-3,6-DBCat)SbPh₃(*p*-Me₂N-Py) (II) представляет собой мелкокристаллический порошок желтого цвета. Кристаллы II · 2толуол, пригодные для РСА, выделяли из смеси толуол–гексан (1 : 1). Выход 88%.

Найдено, %: C 66.15; H 6.71; Sb 15.48.
Для C₄₃H₅₁N₄O₂Sb (II)
Вычислено, %: C 66.41; H 6.61; Sb 15.66.

ИК-спектр (ваз. масло; ν, см⁻¹): 1656 сл, 1624 с, 1611 с, 1577 ср, 1569 ср, 1537 с, 1478 с, 1443 с, 1382 с, 1348 ср, 1336 ср, 1307 с, 1290 сл, 1264 ср, 1226 с, 1186 ср, 1119 сл, 1069 ср, 1062 ср, 1053 ср, 1042 ср, 1022 сл, 1003 сл, 995 с, 952 сл, 934 ср, 922 ср, 898 сл, 867 сл, 855 с, 810 с, 771 ср, 760 с, 740 с, 698 с, 656 ср, 616 ср, 592 сл, 559 ср, 531 с, 458 с. ЯМР ¹H (CDCl₃; δ, м.д.): 1.59 (с., 18H, *t*-Bu), 2.55–2.69 (м., 4 H, N(CH₂CH₂)₂N), 2.88–2.3.01 (м., 10 H, N(CH₂CH₂)₂N + (CH₃)₂N), 6.42 (д., *J* = 6.7 Гц, 2 H, Py), 7.36–7.45 (м., 9H, *o,p*-H, Ph), 7.7–7.8 (м., 6H, *m*-H, Ph), 8.06 (д., *J* = 6.7 Гц, 2H, Py). ЯМР ¹³C{¹H} (CDCl₃; δ, м.д.): 30.06 (CH₃, *t*-Bu), 34.73 (C, *t*-Bu), 38.53, 49.51, 105.56, 124.64, 127.57, 128.03, 128.38, 129.28, 129.62, 134.05, 134.44, 137.21, 139.65, 140.07 (CO), 143.41 (CO), 146.79 (C–N), 154.15 (C_{ар}–N).

(4,5-Дихлоро-3,6-ди-*трет*-бутилкатехолато)трифенил-(*p*-диметиламино-пиридин)сурьма(V) (4,5-

Cl_2 -3,6-DBCat)SbPh₃(*p*-Me₂N-Py) (III) представляет собой кристаллы светло-желтого цвета, выделен из смеси толуол–гексан (1 : 1). Выход 91%.

Найдено, %: C 61.30; H 5.61; Sb 15.87.
Для C₃₉H₄₃N₂O₂Cl₂Sb (III)
Вычислено, %: C 61.28; H 5.67; Sb 15.93.

ИК-спектр (ваз. масло; ν , см⁻¹): 1646 с, 1618 с, 1569 с, 1494 с_p, 1432 с_p, 1395 с, 1317 с_p, 1246 с_p, 1222 с, 1204 с_p, 1135 с, 1066 с_p, 1030 с_p, 1023 с_p, 1004 с_p, 997 с_p, 978 с_p, 840 с, 774 с_p, 752 с_p, 732 с, 694 с, 669 с_p, 656 с_p, 615 с_p, 561 с_p, 544 с_p, 480 с_p, 461 с_p. ЯМР ¹H (CDCl₃; δ , м.д.): 1.60 (с., 18H, *t*-Bu), 2.94 (с., (CH₃)₂N), 6.23 (д., $J = 7.1$ Гц, 2 H, Py), 7.32–7.40 (м., 9 H, *o*,*p*-H, Ph), 7.62–7.71 (м., 6 H, *m*-H, Ph), 7.78 (д., $J = 7.1$ Гц, 2H, Py). ЯМР ¹³C{¹H} (CDCl₃; δ , м.д.): 29.63 (CH₃, *t*-Bu), 32.34 (C, *t*-Bu), 38.48 и 39.03 ((CH₃)₂N), 105.6 (C_{ar}-Cl), 122.11, 128.25 (*m*-C, SbPh₃), 128.85 и 128.99 (C_{ar}-Py), 129.34 (*p*-C, SbPh₃), 134.82 (*o*-C, SbPh₃), 136.20, 147.13 (CO), 154.69 (C_{ar}-N(CH₃)₂).

(3,6-Ди-*трет*-бутилкatexолато)трилолил-(*p*-диметиламинопиридин)сурьма(V) (3,6-DBCat)Sb(*p*-Tol)₃(*p*-Me₂N-Py) (IV), представляет собой мелкокристаллический порошок желтого цвета, выделен из смеси толуол–гексан (1 : 1). Выход 91%.

Найдено, %: C 68.28; H 6.71; Sb 16.28.
Для C₄₂H₅₁N₂O₂Sb (IV)
Вычислено, %: C 68.39; H 6.92; Sb 16.55.

ИК-спектр (ваз. масло; ν , см⁻¹): 1622 с, 1614 с, 1536 с, 1403 с, 1350 с, 1307 с_p, 1294 с_p, 1282 с_p, 1261 с_p, 1243 с_p, 1228 с, 1203 с, 1187 с, 1146 с_p, 1118 с_p, 1062 с, 1004 с, 976 с, 940 с, 923 с_p, 809 с, 794 с, 758 с_p, 721 с_p, 707 с_p, 689 с_p, 647 с_p, 594 с_p, 576 с_p, 544 с_p, 526 с_p, 485 с, 461 с_p. ЯМР ¹H (CDCl₃; δ , м.д.): 1.41 (с., 18H, *t*-Bu), 2.36 (с., 3CH₃, Sb(*p*-Tol)), 2.98(с., 6H, (CH₃)₂N), 6.37 (д., $J = 6.1$ Гц, 2H, Py), 6.55 (с., 2H, C₆H₂), 7.19 (д., $J = 7.7$ Гц, 6H, Sb(*p*-Tol)), 7.64 (д., $J = 7.9$ Гц, 6H, Sb(*p*-Tol)), 8.02 (д., $J = 6.1$ Гц, 2H, Py). ЯМР ¹³C{¹H} (CDCl₃; δ , м.д.): 21.42 (CH₃, Tol), 29.55 (CH₃, *t*-Bu), 34.09 (C, *t*-Bu), 39.14 ((CH₃)₂N), 106.03, 113.34, 125.28, 128.21, 129.02, 129.31 (*m*-C, Sb(*p*-Tol)₃), 131.84, 134.94 (*o*-C, Sb(*p*-Tol)₃), 139.92, 146.10, 146.92.

(3,6-Ди-*трет*-бутилкatexолато)трифенил-(*p*-цианопиридин)сурьма(V) (3,6-DBCat)SbPh₃(*p*-CN-Py) (V) представляет собой кристаллический продукт желтого цвета, выделенный из смеси толуол–гексан (1 : 1). Выход 81%. Длительной пере-

кристаллизацией из смеси толуол–гексан (1 : 1) получили кристаллы V, пригодные для PCA.

Найдено, %: C 67.40; H 5.81; Sb 17.87.
Для C₃₈H₃₉N₂O₂Sb (V)
Вычислено, %: C 67.37; H 5.80; Sb 17.97.

ИК-спектр (ваз. масло; ν , см⁻¹): 1645 с_p, 1602 с_p, 1576 с_p, 1550 с_p, 1433 с, 1403 с, 1354 с_p, 1306 с_p, 1282 с_p, 1264 с_p, 1240 с, 1183 с_p, 1143 с_p, 1089 с_p, 1067 с_p, 1024 с_p, 1002 с_p, 996 с_p, 977 с, 941 с_p, 926 с_p, 871 с_p, 858 с_p, 829 с_p, 817 с_p, 808 с_p, 794 с_p, 769 с_p, 735 с, 694 с, 661 с_p, 647 с_p, 600 с_p, 558 с, 515 с_p, 456 с. ЯМР ¹H (CDCl₃; δ , м.д.): 1.47 (с., 18 H, *t*-Bu), 6.66 (с., 2H, C₆H₂), 7.4–7.55 (м., 11 H, *o*-,*p*-H, 3Ph + 2H, Py), 7.77–7.89 (м., 6 H, *m*-H, 3Ph), 8.78 (д., $J = 5.9$ Гц, 2H, Py). ЯМР ¹³C{¹H} (CDCl₃; δ , м.д.): 29.53 (CH₃, *t*-Bu), 34.10 (C, *t*-Bu), 114.21, 116.29, 120.49, 125.18, 129.02 (*m*-C, SbPh₃), 130.88 (*p*-C, SbPh₃), 132.07, 134.94 (*o*-C, SbPh₃), 136.18 (*i*-C, SbPh₃), 138.50, 145.26 (CO), 150.58 (C≡N).

(4,5-Дихлоро-3,6-ди-*трет*-бутилкatexолато)трифенил-(*p*-цианопиридин)сурьма(V) (4,5-Cl₂-3,6-DBCat)SbPh₃(*p*-CN-Py) (VI) представляет собой кристаллы светло-желтого цвета, выделенные из толуола. Выход 78%. Кристаллы комплекса VI · гексан, пригодные для PCA, выделяли из смеси толуол–гексан (1 : 1).

Найдено, %: C 61.10; H 5.02; Sb 16.37.
Для C₃₈H₃₇N₂O₂Cl₂Sb (VI)
Вычислено, %: C 61.15; H 5.00; Sb 16.31.

ИК-спектр (ваз. масло; ν , см⁻¹): 1656 с_p, 1603 с_p, 1592 с_p, 1579 с_p, 1551 с_p, 1494 с_p, 1479 с, 1434 с, 1410 с, 1395 с, 1331 с_p, 1307 с_p, 1247 с, 1210 с, 1158 с_p, 1065 с, 1031 с_p, 1023 с_p, 997 с, 926 с_p, 842 с, 776 с, 731 с, 695 с, 671 с_p, 662 с_p, 633 с_p, 590 с_p, 562 с, 500 с, 455 с. ЯМР ¹H (CDCl₃; δ , м.д.): 1.63 (с., 18 H, *t*-Bu), 7.4–7.56 (м., 11 H, *o*, *p*-H, 3Ph + 2H, Py), 7.68–7.77 (м., 6H, *m*-H, 3Ph), 8.76 (д., $J = 5.1$ Гц, 2H, Py). ЯМР ¹³C{¹H} (CDCl₃; δ , м.д.): 32.20 (CH₃, *t*-Bu), 38.47 (C, *t*-Bu), 120.51, 123.62, 125.20, 129.22 (*m*-C, SbPh₃), 129.71, 131.19 (*p*-C, SbPh₃), 134.70 (*o*-C, SbPh₃), 137.57, 145.56 (CO), 150.61.

(3,6-Ди-*трет*-бутилкatexолато)три-*n*-толил-(*p*-цианопиридин)сурьма(V) (3,6-DBCat)Sb(*p*-Tol)₃(*p*-CN-Py) (VII) представляет собой кристаллический продукт желтого цвета, выделенный из смеси толуол–гексан (1 : 1). Выход 80%.

Длительной кристаллизацией из данной смеси получили кристаллы, пригодные для РСА.

Найдено, %: C 68.40; H 6.28; Sb 16.87.
 Для C₄₁H₄₅N₂O₂Sb (VII)
 Вычислено, %: C 68.43; H 6.26; Sb 16.97.

ИК-спектр (ваз. масло; ν , см⁻¹): 1632 сл, 1600 ср, 1550 ср, 1490 с, 1407 с, 1350 ср, 1306 сл, 1280 ср, 1260 с, 1240 с, 1221 ср, 1208 ср, 1186 с, 1142 ср, 1115 сл, 1070 с, 1060 ср, 1026 сл, 1018 сл, 1004 ср, 976 с, 939 с, 925 сл, 854 сл, 824 с, 810 с, 796 с, 766 сл, 731 сл, 693 с, 646 с. ЯМР ¹H (CDCl₃; δ , м.д.): 1.44 (с., 18 H, *t*-Bu), 2.39 (с., 9 H, CH₃, *p*-Tol), 6.61 (с., 2H, C₆H₂), 7.26 (д., $J = 7.6$ Гц, 6H, *p*-Tol), 7.53 (д., $J = 5.1$ Гц, 2 H, Py), 7.68 (д., $J = 7.6$ Гц, 6H, *p*-Tol), 8.81 (д., $J = 5.1$ Гц, 2 H, Py). ЯМР ¹³C{¹H} (CDCl₃; δ , м.д.): 21.46 (CH₃, *p*-Tol), 29.59 (CH₃, *t*-Bu), 34.12 (C, *t*-Bu), 114.06, 125.20, 129.76 (*m*-C, Sb(*p*-Tol)₃), 131.98, 134.96 (*o*-C, Sb(*p*-Tol)₃), 141.10, 145.43, 150.76.

РСА монокристаллов I · 0.5толуол, II · 2толуол и V, VI · гексан и VII приведено на автоматических дифрактометрах Bruker SMART APEX (для I · 0.5толуол), Bruker D8 Quest (для II · 2толуол) и Agilent Xcalibur E (для V, VI · гексан и VII) (ω - и ϕ -сканирование, MoK α -излучение, $\lambda = 0.71073$ Å). Экспериментальные наборы интенсивностей интегрированы с помощью программ SAINT [13] для I · 0.5толуол, II · 2толуол и CrysAlisPro [14] для V, VI · гексан и VII. Все структуры решены “dual-space” методом по программе SHELXT [15]. Неводородные атомы уточнены полноматричным МНК по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении с помощью программного пакета SHELXTL [16]. Водородные атомы были помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены изотроп-

но. Учет поглощения произведен в программах SADABS [17] для I · 0.5толуол, II · 2толуол и SCALE3 ABSPACK [18] для V, VI · гексан и VII. Кристаллы I · 0.5толуол, II · 2толуол и VI · гексан содержат сольватные молекулы толуола и *n*-гексана, соответственно, в соотношениях 0.5 : 1, 2 : 1 и 1 : 1 к комплексу сурьмы. Сольватные молекулы в I · 0.5толуол и VI · гексан разупорядочены по двум положениям. Также в одной из двух независимых молекул комплекса сурьмы V один из фенильных заместителей разупорядочен по двум положениям. Основные кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурных экспериментов приведены в табл. 1.

Структурные данные кристаллов зарегистрированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1974173 (I · 0.5толуол), 1974174 (II · 2толуол), 1974175 (V), 1974176 (VI · гексан), 1974177 (VII); ccdc.cam.ac.uk/getstructures).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было показано выше, сурьма в высшей степени окисления стремится к шестикоординационному окружению. Это происходит либо за счет межмолекулярных взаимодействий, либо за счет координации молекул растворителя. Однако, данный процесс можно направленно регулировать, вводя в реакции дополнительные донорные лиганды. Взаимодействие (3,6-ди-*трет*-бутилкateхоло)трифенил- или три-*p*-толилсурьмы(V), (4,5-(N,N'-диэтилендиамино)-3,6-ди-*трет*-бутилкateхоло)трифенил-сурьмы(V) и (4,5-дихлор-3,6-ди-*трет*-бутилкateхоло)трифенилсурьмы(V) с *p*-диметиламинопиридином в толуоле приводит к координации пиридиновой группы нейтрального лиганда на атом сурьмы с образованием соответствующих продуктов I–IV (схема 1).

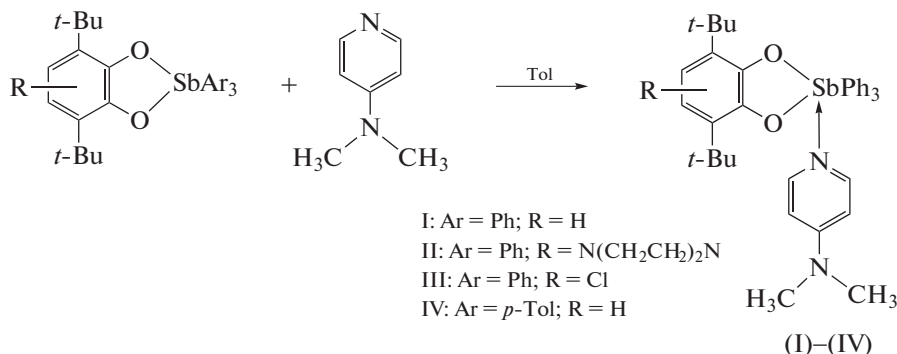


Схема 1.

Соединения I–IV были выделены в индивидуальном состоянии кристаллизацией непосредственно из реакционных смесей практически с количественным выходом и представляют собой

мелкокристаллические вещества желтого цвета, хорошо растворимые в полярных растворителях, хуже в неполярных. Полученные комплексы диамагнитны и в растворе имеют хорошо разрешенные

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения соединений I, II, V–VII

Параметр	Значение				
	I · 0.5толуол	II · 2 толуол	V	VI · гексан	VII
Брутто-формула	C _{42.5} H ₄₉ O ₂ N ₂ Sb	C ₅₇ H ₆₇ O ₂ N ₄ Sb	C ₃₈ H ₃₉ O ₂ N ₂ Sb	C ₄₄ H ₅₁ N ₂ O ₂ Cl ₂ Sb	C ₄₁ H ₄₅ N ₂ O ₂ Sb
<i>M</i>	741.58	961.89	677.46	832.52	719.54
<i>T</i> , К	100(2)	100(2)	100(2)	110(2)	100(2)
Сингония	Триклинная	Триклинная	Ромбическая	Триклинная	Ромбическая
Пр. гр.	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pbca</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pbca</i>
<i>a</i> , Å	9.8596(2)	11.8832(4)	17.1642(2)	12.7842(2)	19.9189(3)
<i>b</i> , Å	12.7594(3)	14.7336(5)	20.0849(2)	17.4809(2)	18.0331(3)
<i>c</i> , Å	15.4334(4)	15.2983(5)	38.6509(3)	18.9108(2)	20.2776(3)
α , град	72.988(1)	96.899(1)	90	104.599(1)	90
β , град	83.776(1)	108.963(1)	90	97.203(1)	90
γ , град	80.734(1)	101.937(1)	90	93.644(1)	90
<i>V</i> , Å ³	1828.51(7)	2426.99(14)	13324.6(2)	4037.47(9)	7283.7(2)
<i>Z</i>	2	2	16	4	8
ρ (выч.), г см ⁻³	1.347	1.316	1.351	1.370	1.312
μ , мм ⁻¹	0.792	0.615	0.863	0.854	0.793
<i>F</i> (000)	770	1008	5568	1720	2976
Область измерений θ , град	2.10–28.00	2.23–30.20	2.83–26.02	2.92–26.02	3.02–28.00
Число отражений	18424	36034	188914	61677	122083
Число независимых отражений	8704	14374	13109	15892	8775
<i>R</i> _{int}	0.0111	0.0268	0.0511	0.0319	0.0583
Добротность (<i>F</i> ²)	1.060	1.057	1.049	1.090	1.069
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0195/0.0485	0.0264/0.0564	0.0374/0.0793	0.0413/0.1028	0.0315/0.0768
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (по всем параметрам)	0.0202/0.0489	0.0325/0.0582	0.0429/0.0818	0.0463/0.1050	0.0453/0.0821
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$, e Å ⁻³	0.905/–0.279	0.455/–0.452	4.000/–1.007	1.483/–0.825	2.826/–0.901

спектры ЯМР, соответствующие предложенным формулам. В ИК-спектрах наблюдаются интенсивные полосы поглощения в области 1580–1380 см⁻¹, характерные для ароматических связей С=C и С=N [19], в области 1200–1000 см⁻¹ – для одинарных связей С–О и С–N. ИК-спектры также содержат наборы полос соответствующих колебаниям других функциональных групп, входящих в состав комплексов: валентные колебания связей Sb–C_{Ph} в области 510–450 см⁻¹, Sb–O – 620–650 см⁻¹, деформационные колебания Sb–Ph₃ – при 940–690 см⁻¹.

Все комплексы I–IV стабильны при обычных условиях и устойчивы к кислороду воздуха в твердом виде. Молекулярное строение I и II в кри-

сталлическом состоянии установлено методом РСА (рис. 1 и 2).

В молекулах комплексов I и II катехолатный фрагмент и две фенильные группы лежат в основании искаженного октаэдра, третья фенильная группа и N-донорный заместитель – в апикальных положениях. Атом сурьмы выходит из плоскости основания октаэдра на 0.202 Å (I) и на 0.251 Å (II), отклоняясь от нейтрального донорного лиганда. Углы между экваториальными и аксиальным заместителями лежат в интервале 79.58(4)°–104.45(5)°, между аксиальными составляют 171.89(4)° и 172.25(4)° соответственно. Сумма углов OSbO, OSbPh и PhSbPh в экваториальной плоскости комплекса I равна 357.93°, комплекса II – 356.69°. Пятичлен-

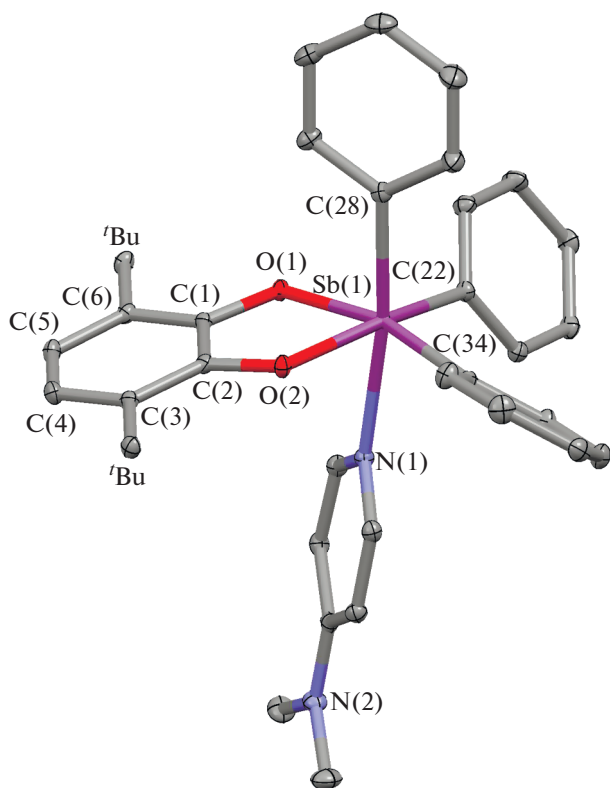


Рис. 1. Молекулярное строение комплекса I в кристаллическом состоянии. Водородные атомы и метильные группы *трет*-бутильных заместителей не показаны (тепловые эллипсоиды 50%-ной вероятности). Значения основных длин связей и углов в I: Sb(1)–O(1) 2.042(1), Sb(1)–O(2) 2.045(1), Sb(1)–C(22) 2.160(1), Sb(1)–C(28) 2.156(1), Sb(1)–C(34) 2.147(1), Sb(1)–N(1) 2.343(1), O(1)–C(1) 1.360(2), O(2)–C(2) 1.357(1) Å и O(1)Sb(1)O(2) 79.51(3)°, O(1)Sb(1)C(34) 164.59(4)°, O(2)Sb(1)C(34) 87.07(4)°, O(1)Sb(1)C(28) 91.12(4)°, O(2)Sb(1)C(28) 94.78(4)°, C(34)Sb(1)C(28) 97.57(5)°, O(1)Sb(1)C(22) 86.90(4)°, O(2)Sb(1)C(22) 161.86(4)°, C(34)Sb(1)C(22) 104.45(5)°, C(28)Sb(1)C(22) 97.47(5)°, O(1)Sb(1)N(1) 82.28(4)°, O(2)Sb(1)N(1) 80.07(4)°, C(34)Sb(1)N(1) 88.02(4)°, C(28)Sb(1)N(1) 172.25(4)° C(22)Sb(1)N(1) 86.28(4)°, C(1)O(1)Sb(1) 113.72(7)°, C(2)O(2)Sb(1) 113.59(7)°.

ный цикл SbOOC в обоих комплексах практически плоский, угол перегиба по линии O...O по отношению к плоскости катехолатного лиганда составляет 3.98° в комплексе I и 1.05° в комплексе II. Длины связи C(1)–O(1), C(2)–O(2) в обоих соединениях характерны для катехолатной формы *o*-хинонового лиганда (1.33–1.39 Å [20–23]) и равны 1.360(2), 1.357(1) и 1.355(2), 1.354(2) Å соответственно. Расстояния Sb–O (Sb(1)–O(1) и Sb(1)–O(2)) в комплексе I составляют 2.042(1) и 2.045(1) Å, в комплексе II – 2.033(1) и 2.034(1) Å. Расстояния Sb–C лежат в интервале 2.146(1)–2.160(1) Å. Длины связей Sb–N (2.343(1) и 2.414(1) Å), соответствующие величине донорно-акцепторной связи

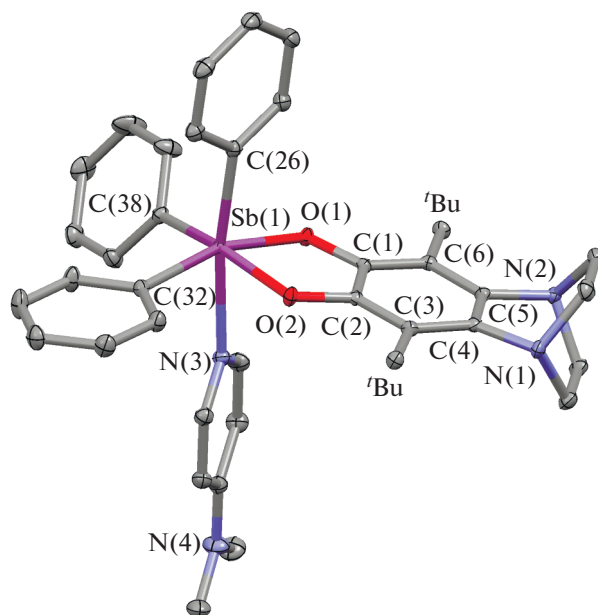


Рис. 2. Молекулярное строение комплекса II в кристаллическом состоянии. Водородные атомы и метильные группы *трет*-бутильных заместителей не показаны (тепловые эллипсоиды 50% вероятности). Значения основных длин связей и углов в II: Sb(1)–O(1) 2.033(1), Sb(1)–O(2) 2.034(1), Sb(1)–N(3) 2.414(1), Sb(1)–C(26) 2.146(1), Sb(1)–C(32) 2.146(1), Sb(1)–C(38) 2.151(1), O(1)–C(1) 1.355(2), O(2)–C(2) 1.354(2) Å и O(1)Sb(1)O(2) 78.95(4)°, O(1)Sb(1)C(32) 162.65(4)°, O(2)Sb(1)C(32) 87.75(4)°, O(1)Sb(1)C(26) 93.35(4)°, O(2)Sb(1)C(26) 94.68(4)°, C(32)Sb(1)C(26) 98.85(5)°, O(1)Sb(1)C(38) 88.30(4)°, O(2)Sb(1)C(38) 161.42(4)°, C(32)Sb(1)C(38) 101.69(5)°, C(26)Sb(1)C(38) 99.56(5)°, O(1)Sb(1)N(3) 79.58(4)°, O(2)Sb(1)N(3) 80.15(4)°, C(32)Sb(1)N(3) 87.25(4)°, C(26)Sb(1)N(3) 171.89(4)°, C(38)Sb(1)N(3) 84.31(4)°, C(1)O(1)Sb(1) 115.17(8)°, C(2)O(2)Sb(1) 114.89(8)°.

сурьма–азот, типичны для подобных соединений [24].

Электрохимические превращения комплексов I–IV были исследованы методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в растворе хлористого метилена. Полученные значения электродных потенциалов комплексов практически не зависят от материала электрода. Соответствующие электрохимические характеристики приведены в табл. 2.

Ранее исследованные катехолатные производные характеризуются двумя редокс-переходами: катехолат–*o*-бензосемихинон, *o*-бензосемихинон–*o*-бензохинон. Окисление исходных катехолатов трифенилсурьмы(V) протекает через две последовательные одноэлектронные стадии окисления, первая из которых обратимая, вторая – необратимая [25, 26]. Введение в молекулу комплекса пиридина с донорной диметиламинной группой в *пара*-положение не изменяет механизм электроокисления комплексов (схема 2).

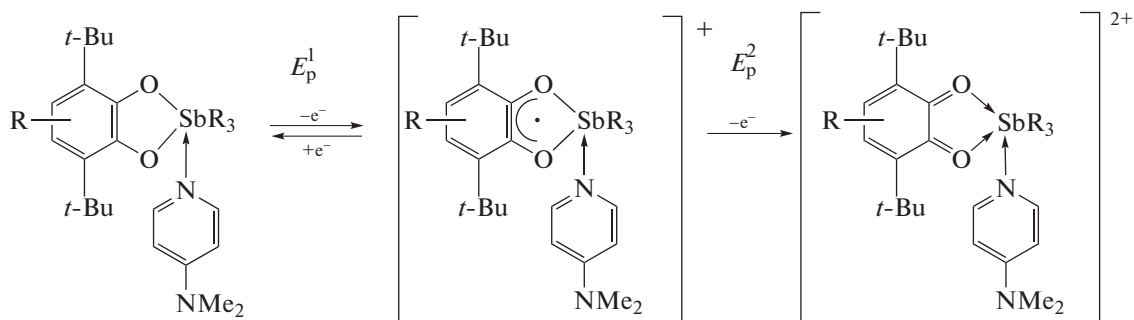


Схема 2.

Для всех комплексов происходит существенный сдвиг обоих потенциалов окисления в катодную область. При расширении диапазона развертки потенциала до 1.8 В не наблюдается дополнительных редокс-переходов. Необходимо отметить, что комплексы I и IV окисляются практически при одних и тех же значениях, т.е. замена фенильных групп на *p*-толильные не оказывает существенного влияния на окислительно-восстановительные свойства. Для комплекса III первый редокс-переход квазиобратимый, что связано с наличием электроакцепторных атомов хлора в катехолатном лиганде, которые стабилизируют образующийся монокатион в ходе первой волны окисления. Однако наличие на обратной ветви ЦВА пика при -0.34 В указывает на низкую стабильность генерируемого монокатиона и быстрое протекание хими-

ческой реакции в растворе, приводящей к продукту, пик восстановления которого регистрируется на ЦВА-кривой. Особенности вольтамперограммы комплекса II: практически исчезает второй пик окисления исходного комплекса при 1.23 В и фиксируется новый анодный пик при 0.81 В. Третий анодный пик остается практически неизменным как в исходном комплексе, так и содержащим дополнительный лиганд. Комплекс II также остается чувствительным к кислороду воздуха и с течением времени на ЦВА-кривой появляется пик окисления спироэндопероксида при 1.32 В.

В вышеописанных синтезах использовались пиридины с донорными заместителями. Для более полного рассмотрения данного вопроса следующим N-лигандом был выбран пиридин, имеющий в положении 4 акцепторную группу – *p*-цианопиридин.

Таблица 2. Электрохимические потенциалы комплексов I–V по данным метода ЦВА*

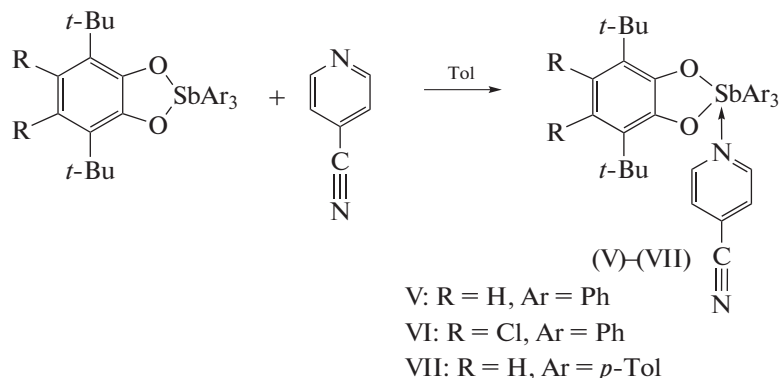
Соединение	Параметры**			
	E_{pa}^1 , В	<i>N</i>	E_{pa}^2 , В	E_{pa}^3 , В
(3,6-DBCat)SbPh ₃ [13]	0.96	1	1.40	
(4,5-Pip-3,6-DBCat)SbPh ₃ [13]	0.76	1	1.23	1.48
(4,5-Cl ₂ -3,6-DBCat)SbPh ₃ [13]	1.03	1	1.33	
(3,6-DBCat)SbPh ₃ (<i>p</i> -Me ₂ N-Py) (I)	0.75	1	0.96	
(4,5-Pip-3,6-DBCat)SbPh ₃ (<i>p</i> -Me ₂ N-Py) (II)	0.63	1	0.81	1.49
(4,5-Cl ₂ -3,6-DBCat)SbPh ₃ (<i>p</i> -Me ₂ N-Py) (III)	0.85	1	1.02	
(3,6-DBCat)Sb(<i>p</i> -Tol) ₃ (<i>p</i> -Me ₂ N-Py) (IV)	0.74	1	0.93	
(3,6-DBCat)SbPh ₃ (<i>p</i> -CN-Py) (V)	0.91	>1	1.40	

* (СУ-электрод, CH₂Cl₂, $V = 0.2$ В/с, 0.1 М NВu₄ClO₄, $c = 3 \times 10^{-3}$ моль/л, Аг, отн. Аг/АгCl/КCl_{нас}).

** E_{pa}^1 – потенциал пика первого анодного процесса; *N* – число электронов первой анодной стадии относительно стандарта – ферроцена; E_{pa}^2 – потенциал пика второго процесса окисления; E_{pa}^3 – потенциал пика третьего процесса окисления.

Были синтезированы (3,6-ди-*трет*-бутилкateхoлатo)трифeнил-(*p*-цианoпиридин)сурьма(V) (V), (4,5-дихлoрo-3,6-ди-*трет*-бутилкateхoлатo)трифeнил-

(*p*-цианoпиридин)-сурьма(V) (VI), (3,6-ди-*трет*-бутилкateхoлатo)три-*p*-толил-(*p*-цианo-пиридин)-сурьма(V) (VII) (схeмa 3).



Схeмa 3.

Комплексы V–VII были выделены в индивидуальном виде и их строение подтверждено данными ИК-, ЯМР-спектроскопии, элементного анализа и методом PCA. Молекулярное строение комплексов V–VII показано на рис. 3, 4, 5 соответственно.

Согласно данным PCA, в асимметричной части кристаллической ячейки V и VI обнаружены по две независимые молекулы комплексов сурьмы, близкие по своим геометрическим параметрам. Все комплексы имеют искаженную октаэдрическую конфигурацию. Геометрические характеристики редокс-активного лиганда соответствуют его кateхoлатной форме, шестичленные углеродные кольца являются ароматическими [27–33]. В кристаллах шестикоординационные комплексы (V и VI) попарно упакованы таким образом, что между атомами азота и углерода соседних цианогрупп в (3,6-DBCat)SbPh₃(*p*-CN–Py) и между атомом хлора и метильным углеродом *трет*-бутильной группы в (4,5-Cl₂-3,6-DBCat)SbPh₃(*p*-CN–Py) наблюдаются межмолекулярные взаимодействия (рис. 6). Расстояния между атомами N и C составляет 3.219 Å (V), а между атомами Cl и C – 3.321 Å (VI), что значительно больше суммы ковалентных радиусов рассматриваемых атомов, но меньше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов [34].

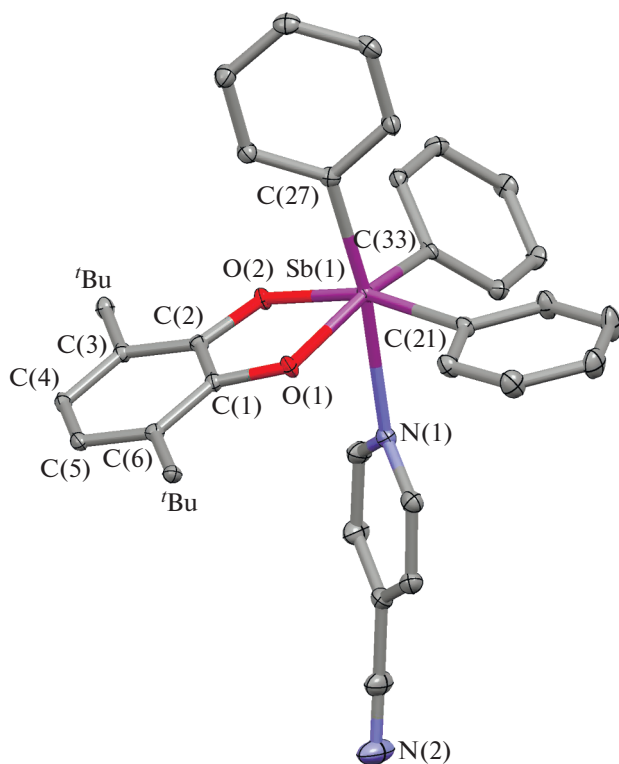


Рис. 3. Молекулярное строение комплекса V в кристаллическом состоянии (тепловые эллипсоиды 50%-ной вероятности). Водородные атомы и метильные группы *трет*-бутильных заместителей не показаны. Значения основных длин связей и углов в V: Sb(1)–O(1) 2.028(2), Sb(1)–O(2) 2.045(2), Sb(1)–C(21) 2.144(3), Sb(1)–C(27) 2.149(3), Sb(1)–C(33) 2.104(3), Sb(1)–N(1) 2.600(3) Å и O(1)Sb(1)O(2) 79.67(8)°, O(1)Sb(1)C(33) 94.12(19)°, O(2)Sb(1)C(33) 93.56(14)°, O(1)Sb(1)C(21) 158.26(10)°, O(2)Sb(1)C(21) 86.33(9)°, C(33)Sb(1)C(21) 103.34(19)°, O(1)Sb(1)C(27) 87.71(10)°, O(2)Sb(1)C(27) 161.70(10)°, C(33)Sb(1)–C(27) 100.56(15)°, C(21)Sb(1)C(27) 101.49(11)°.

Рентгеноструктурное исследование кристаллов комплекса VII (рис. 5) показало, что его геометрические характеристики подобны вышеописанным комплексам V и VI. Можно отметить лишь увеличение диэдрального угла между плоскостями Sb(1)O(1)O(2) и Sb(1)C(15)C(29) до 26.45° по сравнению с 23.25° (V) и 21.88° (VI) и наличие коротких взаимодействий между азотом нитрильной группы и водородами *трет*-бутильных групп с расстоянием N...H 2.657–2.691 Å.

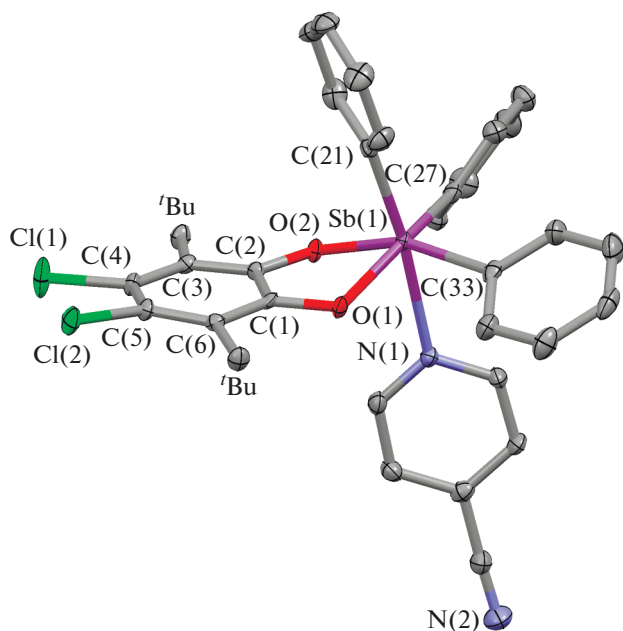


Рис. 4. Молекулярное строение комплекса VI в кристаллическом состоянии (тепловые эллипсоиды 50%-ной вероятности). Водородные атомы и метильные группы *трет*-бутильных заместителей не показаны. Значения основных длин связей и углов в VI: Sb(1)–O(1) 2.036(3), Sb(1)–O(2) 2.039(3), Sb(1)–C(21) 2.141(4), Sb(1)–C(27) 2.150(4), Sb(1)–C(33) 2.154(4), Sb(1)–N(1) 2.470(3), O(1)–C(1) 1.359(4), O(2)–C(2) 1.363(4) Å и O(1)Sb(1)O(2) 77.75(10)°, O(1)Sb(1)C(21) 93.56(13)°, O(2)Sb(1)C(21) 96.23(13)°, O(1)Sb(1)C(27) 159.58(13)°, O(2)Sb(1)C(27) 85.27(13)°, C(21)Sb(1)–C(27) 99.55(15)°, O(1)Sb(1)C(33) 88.64(13)°, O(2)Sb(1)–C(33) 159.91(13)°, C(21)Sb(1)C(33) 99.34(14)°, C(27)Sb(1)C(33) 104.46(15)°, O(1)Sb(1)N(1) 80.14(11)°, O(2)Sb(1)N(1) 80.09(11)°.

Электрохимический потенциал окисления комплекса V по первой ступени (табл. 2, рис. 7) сдвинут на 50 мВ в катодную область по сравнению с первым потенциалом окисления исходного катехолата (3,6-DBCat)SbPh₃ (табл. 2). Отметим, что меняется соотношение по величине первого и второго пиков. Второй анодный пик менее выражен, в то время как первый превышает одноэлектронный уровень. Первый электродный процесс квазиобратимый ($E_{pa}^1 = 0.91$ В), однако в отличие от исходного комплекса стабильность генерируемого интермедиата снижается, поскольку отношение токов уменьшается до 0.45 по сравнению с исходным соединением.

Таким образом, синтезирован ряд шестикоординационных катехолатных комплексов триарилсурьмы на основе различных *о*-бензохинонов с *p*-диметиламино- и *p*-цианопиридином, исследовано их молекулярное строение и электрохимические свойства. Показано, что присутствие

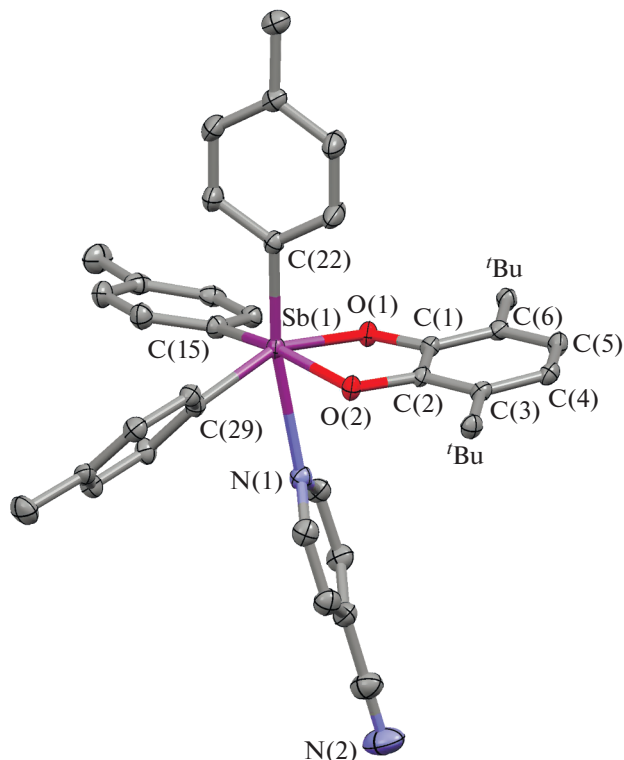


Рис. 5. Молекулярное строение комплекса VII в кристаллическом состоянии (тепловые эллипсоиды 50%-ной вероятности). Водородные атомы и метильные группы *трет*-бутильных заместителей не показаны. Значения основных длин связей и углов в VII: Sb(1)–O(1) 2.024(1), Sb(1)–O(2) 2.050(1), Sb(1)–C(15) 2.150(2), Sb(1)–C(22) 2.133(2), Sb(1)–C(29) 2.129(2), Sb(1)–N(1) 2.603(2), O(1)–C(1) 1.364(2), O(2)–C(2) 1.360(2) Å и O(1)Sb(1)–O(2) 79.41(6)°, O(1)Sb(1)C(29) 156.68(7)°, O(2)Sb(1)C(29) 87.77(7)°, O(1)Sb(1)C(22) 97.28(7)°, O(2)Sb(1)C(22) 94.04(7)°, C(29)Sb(1)C(22) 103.04(8)°, O(1)Sb(1)C(15) 87.30(7)°, O(2)Sb(1)C(15) 161.14(7)°, C(29)Sb(1)C(15) 99.84(8)°, C(22)Sb(1)C(15) 100.92(8)°, O(1)Sb(1)N(1) 77.24(6)°, O(2)Sb(1)N(1) 76.58(6)°.

пиридинового лиганда не влияет на механизм их электрохимического окисления, но оказывает влияние на величину потенциалов первого и второго окисления, сдвигая их в катодную область. При этом влияние *p*-диметиламинопиридина более выражено, сдвиг первого потенциала окисления составляет 0.1–0.2 В, второго до 0.4 В, в то время как для *p*-цианопиридина смещение первого потенциала окисления только 0.05 В.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Спектроскопические и рентгеноструктурные исследования выполнены на оборудовании ЦКП ИМХ РАН.

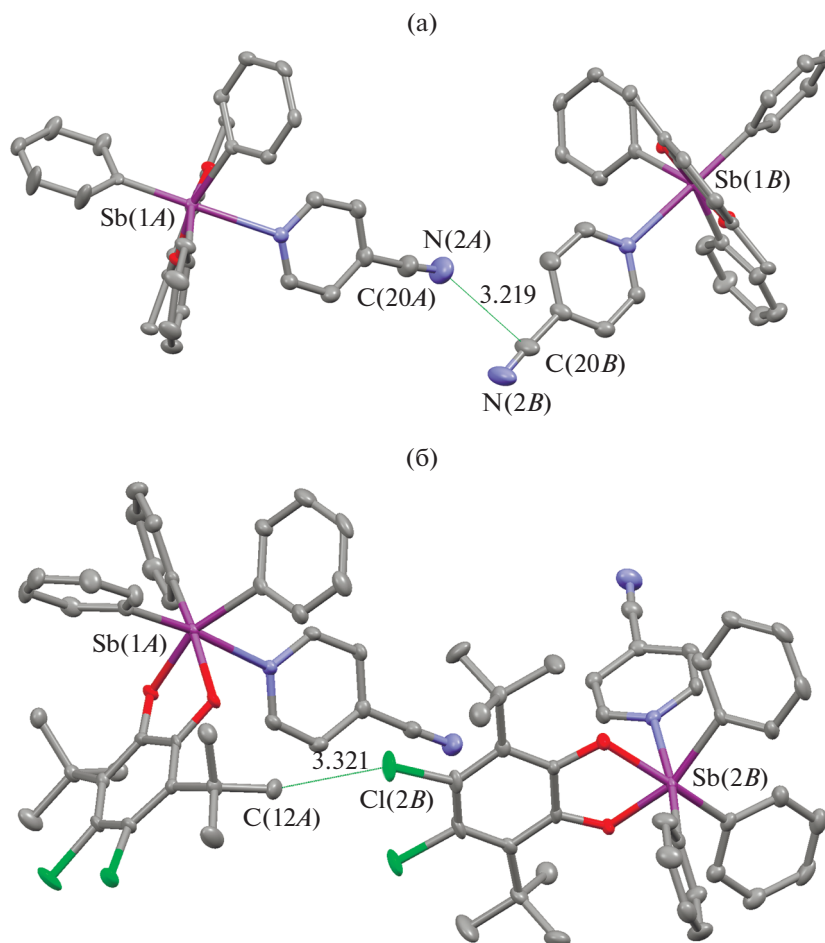


Рис. 6. Межмолекулярные взаимодействия в комплексах V (a) и VI (b). *tert*-Бутильные группы и атомы водорода не показаны.

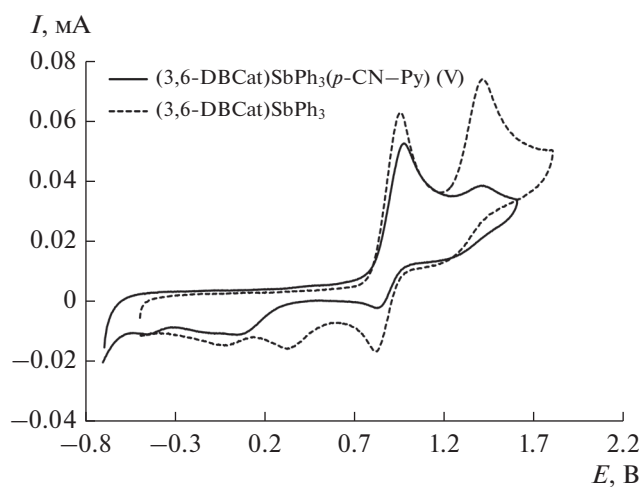


Рис. 7. ЦВА комплекса V (CH_2Cl_2 , СУ-анод, $c = 3 \times 10^{-3}$ моль/л, 0.1 М NBu_4ClO_4 , $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{нас}}$) при развертке потенциала от -0.7 В до 1.6 В (сплошная кривая) и исходного катехолата $(3,6\text{-DBCat})\text{SbPh}_3$ при развертке потенциала от -0.5 до 1.9 В (пунктирная кривая).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием ИМХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sun H. Biological Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth. Singapore: Wiley, 2011. P. 400.
2. Tirmenstein M.A., Plews P.I., Walker C.V. et al. // Toxicol. Appl. Pharmacol. 1995. V. 130. № 1. P. 41.
3. Kato K.C., Morais-Teixeira E., Reis P.G. et al. // Antimicrob. Agents Chemother. 2014. V. 58. № 1. P. 481.
4. Sharma P., Perez D., Cabrera A. et al. // Acta Pharmacol. Sin. 2008. V. 29. P. 881.
5. Lizarazo-Jaimes E.H., Reis P.G., Bezerra Fi M. et al. // J. Inorg. Biochem. 2014. V. 132. P. 30.
6. Smolyaninov I.V., Antonova N.A., Poddel'sky A.I. et al. // J. Organomet. Chem. 2011. V. 696. № 13. P. 2611.
7. Смолянинов И.В., Антонова Н.А., Поддельский А.И. и др. // Докл. РАН. 2012. Т. 443. № 1. С. 64 (Smolyaninov I.V., Antonova N.A., Poddel'sky A.I. et al. //

- Doklady Chemistry. 2012. V. 443. № 1. P. 72). <https://doi.org/10.1134/S0012500812030020>
8. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 444.
 9. Cherkasov V.K., Grunova E.V., Poddel'sky A.I. et al. // J. Organomet. Chem. 2005. V. 690. P. 1273.
 10. Poddel'sky A.I., Smolyaninov I.V., Berberova N.T. et al. // J. Organomet. Chem. 2015. V. 789–790. P. 8.
 11. Poddel'sky A.I., Smolyaninov I.V., Kurskii Yu.A. et al. // J. Organomet. Chem. 2010. V. 695. P. 1215.
 12. Okhlopkova L.S., Poddel'sky A.I., Smolyaninov I.V. et al. // J. Organomet. Chem. 2019. V. 897. P. 32.
 13. SAINT. Data Reduction and Correction Program. Version 8.38A. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2017.
 14. Data Collection, Reduction and Correction Program, CrysAlis Pro – Software Package. Agilent Technologies, 2015.
 15. Sheldrick G.M. // Acta Crystalligr. A. 2015. V. 71. P. 3.
 16. Sheldrick G.M. SHELXTL. Version 6.14. Structure Determination Software Suite. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2003.
 17. Sheldrick G.M. SADABS. Version 2016/2. Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2016.
 18. SCALE3 ABSPACK: Empirical absorption Correction, CrysAlis Pro – Software Package. Agilent Technologies, 2012.
 19. Lide D.R. CRC Handbook of Chemistry and Physics. Boca Raton (FL): CRC Press, 2005.
 20. Pierpont C.G. // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 219–221. P. 415.
 21. Pierpont C.G., Buchanan R.M. // Coord. Chem. Rev. 1981. V. 38. № 1. P. 45.
 22. Holmes R.R., Day R.O., Chandrasekhar V. et al. // Inorg. Chem. 1987. V. 26. P. 157.
 23. Gibbons M.N., Begley M.J., Blake A.J. et al. // Dalton Trans. 1997. P. 2419.
 24. Протасенко Н.А., Поддельский А.И., Смолянинов И.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 4. С. 930 (Protasenko N.A., Poddel'skii A.I., Smolyaninov I.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2014. V. 63. № 4. P. 930).
 25. Поддельский А.И., Смолянинов И.В., Курский Ю.А. и др. // Изв. Акад. Наук, Сер. хим.. 2009. № 3. С. 520 (Poddel'sky A.I., Smolyaninov I.V., Kurskii A.Yu. et al. // Russ. Chem. Bull. 2009. V. 58. № 3. P. 532). <https://doi.org/10.1007/s11172-009-0052-0>
 26. Смолянинов И.В., Поддельский А.И., Берберова Н.Т. и др. // Коорд. химия. 2010. Т. 36. № 9. С. 650 (Smolyaninov I.V., Poddel'sky A.I., Berberova N.T. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2010. V. 36. P. 644). <https://doi.org/10.1134/S1070328410090022>
 27. Poddel'sky A.I., Smolyaninov I.V., Fukin G.K. et al. // J. Organomet. Chem. 2016. V. 824. P. 1.
 28. Poddel'sky A.I., Druzhkov N.O., Fukin G.K. et al. // Polyhedron. 2017. V. 124. P. 41.
 29. Poddel'sky A.I., Arsenyev M.V., Astaf'eva T.V. et al. // J. Organomet. Chem. 2017. V. 835. P. 17.
 30. Арсеньев М.В., Охлопкова Л.С., Поддельский А.И. и др. // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 1. С. 71 (Arsen'ev M.V., Okhlopkova L.S., Poddel'skii A.I. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. P. 162). <https://doi.org/10.1134/S1070328418020021>
 31. Poddel'sky A.I., Smolyaninov I.V., Fukin G.K. et al. // J. Organometal. Chem., 2018. V. 867. P. 238.
 32. Poddel'sky A.I., Astaf'eva T.V., Smolyaninov I.V. et al. // J. Organometal. Chem. 2018. V. 873. P. 57.
 33. Поддельский А.И., Охлопкова Л.С., Мещерякова И.Н. и др. // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 2. С. 120 (Poddel'skii, A.I., Okhlopkova, L.S., Meshcheryakova et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. P. 133). <https://doi.org/10.1134/S1070328419010093>
 34. Бацанов С.С. // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 36. № 12. С. 3015.