

Синтез комплексов тетрафенилпорфиринов Ru(II) и Sn(IV) с одно- и двухцентровыми органическими субстратами

Г. М. Мамардашвили,^{a@} Н. Ж. Мамардашвили,^a О.И. Койфман^{a,b}

Посвящается академику Российской академии наук И. П. Белецкой по случаю её юбилея

^aИнститут химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, 153045 Иваново, Россия

^bИвановский государственный химико-технологический университет, 153000 Иваново, Россия

@ E-mail: gmm@isc-ras.ru

Осуществлен синтез и проведена идентификация комплексов с одним и двумя центрами связывания между тетрафенилпорфиринами Ru(II) и Sn(IV) и фенолом, имидазолом и 4-(имидазол-1-ил)-фенолом. Методом спектрофотометрического титрования исследована комплексообразующая способность тетрафенилпорфирина Ru(II) по отношению к имидазолу и 4-(имидазол-1-ил)-фенолу, определены константы устойчивости образующихся комплексов и концентрационные интервалы их существования.

Ключевые слова: Порфиринат Ru(II), порфиринат Sn(IV), аксиальная координация, органические субстраты.

Synthesis of Ru(II) and Sn(IV) Tetraphenylporphyrin Complexes with One- and Two-center Organic Substrates

Galina M. Mamardashvili,^{a@} Nugzar Zh. Mamardashvili,^a and Oscar I. Koifman^{a,b}

Dedicated to Academician of Russian Academy of Sciences I. P. Beletskaya on the occasion of her anniversary

^aG.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, 153045 Ivanovo, Russia

^bIvanovo State University of Chemistry and Technology, 153000 Ivanovo, Russia

@Corresponding author E-mail: gmm@isc-ras.ru

Synthesis and identification of complexes with one and two centres of binding between Ru(II) and Sn(IV) tetraphenylporphyrins and phenol, imidazole and 4-(imidazol-1-yl)-phenol were carried out. Binding ability of Ru(II) tetraphenylporphyrin towards imidazole and 4-(imidazol-1-yl)-phenol was investigated by method of spectrophotometric titration, stability constants of the resulting complexes and concentration intervals of their existence were defined.

Keywords: Ru(II) porphyrins, Sn(IV) porphyrins, axial coordination, organic substrates.

Введение

Способность порфиринов координационно-ненасыщенных катионов Ru(II) и Sn(IV) дополнительно аксиально координировать электронодонорные молекулы или фрагменты молекул позволяет им выступать в качестве основы при конструировании полифункциональных супрамолекулярных ансамблей.^[1-8] В боль-

шинстве случаев, в основе этих процессов лежат донорно-акцепторные взаимодействия катиона металла реакционного центра порфирина с атомами азота или кислорода молекулы субстрата. В шести-координированных порфиринах Ru(II) [(Solv)Ru(CO)P] катион металла может последовательно связывать две молекулы азот содержащего субстрата. Причем, если связывание одной («первой») молекулы субстрата

легко протекает по месту расположения молекулы растворителя, то для присоединения другой («второй») молекулы субстрата, по месту расположения CO группы, необходимы более жёсткие условия.^[9]

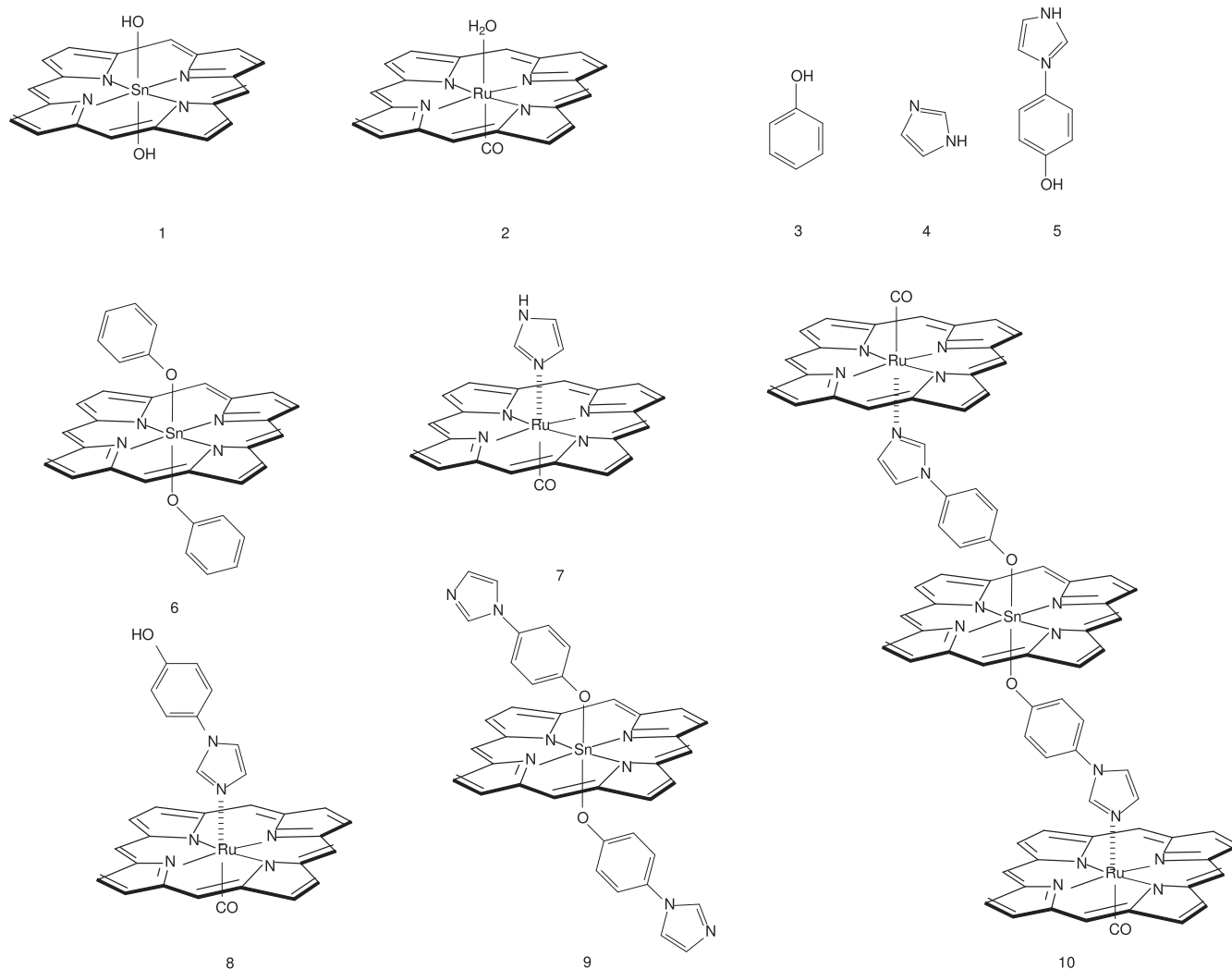
Не менее интересными с точки зрения создания супрамолекулярных порфириновых ансамблей являются порфирилаты Sn(IV). Они предпочтительно связывают кислород содержащие лиганды (карбоксилаты и феноляты) и являются комплексами с *транс*-диаксиальной координацией ионных или нейтральных субстратов.^[10-14] Относительно лабильные карбоксилатные комплексы порфиринов Sn(IV) легко образуются при взаимодействии карбоновой кислоты с дигидроксипорфирином Sn(IV) [(OH)₂SnP] в органических растворителях при комнатной температуре. Скорость процесса определяется кислотными свойствами органической кислоты. Более устойчивые фенолятные комплексы порфиринов Sn(IV) образуются при кипячении фенола с (OH)₂SnP в бензоле или пиридине в течение нескольких часов.^[12]

В продолжение наших исследований в области синтеза и координационной химии порфиринов металлов различной природы^[15-19] в настоящей работе осуществлен синтез и методами электронной, ¹H ЯМР, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии проведена идентификация тетрафенилпорфирилата Ru(II) [(H₂O)Ru(CO)P], (1) и комплексов тетрафенилпорфиринов

Ru(II) (1) и Sn(IV) [(OH)₂SnP, (2)] с фенолом (3), имидазолом (4) и 4-(имидазол-1-ил)-фенолом (5) с одним [(PhO)₂SnP (6), (Im)Ru(CO)P (7), (ImPhO)Ru(CO)P (8) и (ImPhO)₂SnP (9)] и двумя [Ru(CO)P(ImPhO)₂SnP (10)] центрами связывания. Методом спектрофотометрического титрования исследовано комплексообразование тетрафенилпорфирилата рутения(II) с имидазолом и 4-(имидазол-1-ил)-фенолом, определены константы устойчивости образующихся комплексов и концентрационные интервалы их существования.

Экспериментальная часть

Растворители, фенол, имидазол и 4-(имидазол-1-ил)-фенол фирмы Sigma-Aldrich использовали без дополнительной очистки. Индивидуальные соединения выделяли с помощью колоночной хроматографии на нейтральной окиси алюминия. За ходом реакции следили по результатам ТСХ на пластинках Silufol UV-254. ¹H ЯМР спектры записывали на спектрометре Bruker VC-500 с рабочей частотой 500.17 МГц в дейтерохлорформе, вн. ст. ТМС. Масс-спектры электронного удара получали на спектрометрическом комплексе MX-1310 при энергии ионизирующих электронов 70 эВ и температуре камеры ионизации 150-200 °С. Электронные спектры поглощения (ЭСП) записаны на спектрофотометре "Cary 100" фирмы Varian. ИК - спектры регистрировали на спектрометре Avatar 360 FT-IR ESP в таблетках KBr.



$(H_2O)Ru(CO)P$ (**1**). Смесь (0.05 г, 0.081 ммоль) тетрафенилпорфирина лиганда и $Ru_3(CO)_{12}$ (0.035 г, 0.054 ммоль) кипятчили в 5 г фенола в течение 1 ч. Расплав охлаждали, растворяли в 20 мл диметилформамида, выливали в воду, выпавший осадок отфильтровывали, промывали горячей водой, остаток дважды хроматографировали на оксиде алюминия дихлорметаном. Выход: 0.04 г, 73 %. $R_f=0.81$ (Al_2O_3 , элюент – $CH_2Cl_2 - C_2H_5OH$, 20:1). ЭСП (толуол) λ_{max} нм ($Ig \epsilon$): 411 (5.11), 490 (3.66), 529 (4.33). ИК (KBr) ν cm^{-1} : 2929 (сл.), 1958 (с.), 1650 (сл.), 1596 (ср.), 1521 (сл.), 1430 (сл.), 1351 (ср.), 1306 (сл.), 1165 (сл.), 1070 (ср.), 1009 (с.), 795 (ср.), 753 (с.), 703 (ср.), 670 (сл.), 520 (сл.), 445 (сл.), 405 (сл.). 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ м.д.: 8.79 (8H, д., $H_{\beta-нпр}$, $J=6.2$), [8.10 (8H, д., $Ar-H_{орто}$), 7.67 (12H, м., $Ar-H_{мета+пара}$)], 0.15 (2H, с., H_2O). m/z ($I_{отн}$, %): 760.1 (62), [M^+].

$(OH)_2SnP$ (**2**) был получен по методике.^[20] ЭСП (толуол) λ_{max} нм ($Ig \epsilon$): 426 (5.01), 561 (3.98), 600 (3.27). 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ м.д.: 9.12 (8H, д., $H_{\beta-нпр}$, $J=6.0$), [8.20 (8H, д., $Ar-H_{орто}$), 7.69 (12H, м., $Ar-H_{мета+пара}$)], -7.52 (2H, с. $H_{(-OH)}$). ИК (KBr) ν cm^{-1} : 3610 (с.), 3590 (ср.), 2925 (сл.), 1953 (с.), 1655 (сл.), 1591 (ср.), 1518 (сл.), 1428 (сл.), 1349 (ср.), 1301 (сл.), 1161 (сл.), 1067 (ср.), 1001 (с.), 792 (ср.), 749 (с.), 701 (ср.), 663 (сл.), 519 (сл.), 443 (сл.), 401 (сл.).

$(ImPhOH)Ru(CO)P$ (**8**). Раствор тетрафенилпорфирина рутения $(H_2O)Ru(CO)P$ (**1**) (30 мг, 0.045 ммоль) и 4-(имидазол-1-ил)-фенола (7 мг, 0.054 ммоль) в 100 мл дихлорметана выдерживали при перемешивании в течение 1 ч при комнатной температуре. Раствор концентрировали под вакуумом до объема 25 мл. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали метанолом и высушивали. Остаток хроматографировали на оксиде алюминия дихлорметаном. Выход: 29 мг, 85 %. $R_f = 0.46$ (Al_2O_3 , элюент – смесь $CH_2Cl_2 - C_6H_{14}$, 1:2). ЭСП (толуол) λ_{max} нм ($Ig \epsilon$): 416 (4.97), 492 (3.56), 528 (3.98). 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ м.д.: 8.82 (8H, д., $H_{\beta-нпр}$), [8.11 (8H, д., $Ar-H_{орто}$), 7.65 (12H, т., $Ar-H_{мета+пара}$)], [8.36 (2H, д., $ImPhOH_{Ph}$), 7.49 (2H, д., $ImPhOH_{Ph}$)], [6.39 (1H, д., $ImPhO_{Im}$), 5.29 (1H, д., $ImPhO_{Im}$), 4.95 (1H, с., $ImPhO_{Im}$), 5.41 (1H, с., $ImPhOH_{OH}$)]. m/z ($I_{отн}$, %): 902.3 (73), [M^+].

Аналогично получали $(Im)Ru(CO)P$ (**7**). ЭСП (толуол) λ_{max} нм ($Ig \epsilon$): 416 (4.97), 492 (3.55), 528 (3.96). 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ м.д.: 8.80 (8H, д., $H_{\beta-нпр}$), [8.09 (8H, д., $Ar-H_{орто}$), 7.61 (12H, т., $Ar-H_{мета+пара}$)], [6.35 (1H, д., $ImPhO_{Im}$), 5.26 (1H, д., $ImPhO_{Im}$), 4.93 (1H, с., $ImPhO_{Im}$)].

$(ImPhO)_2SnP$ (**9**). К раствору тетрафенилпорфирина олова(IV) (**2**) (30 мг, 0.040 ммоль) в 50 мл толуола добавляли 4-(имидазол-1-ил)-фенола (2.1-кратный избыток по молям). Реакционную смесь кипятили в течение 8 ч в атмосфере аргона. Растворитель отгоняли под вакуумом, остаток растворяли в дихлорметане и хроматографировали на оксиде алюминия. Элюат выпаривали, продукт высаживали гексаном. Выход: 27 мг, 57 %. $R_f = 0.57$ (Al_2O_3 , элюент – смесь $CH_2Cl_2 - C_6H_{14}$, 1:2). ЭСП (толуол), λ_{max} нм ($Ig \epsilon$): 427 (5.00), 563 (3.95), 601 (3.21). 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ м.д.: 9.09 (8H, д., $H_{\beta-нпр}$), [8.01 (8H, д., $Ar-H_{орто}$), 7.54 (12H, м., $Ar-H_{мета+пара}$)], [6.36 (4H, д., $ImPhO_{Ph}$), 2.13 (4H, д., $ImPhO_{Ph}$)], [7.99 (2H, д., $ImPhO_{Im}$), 7.39 (2H, д., $ImPhO_{Im}$), 7.05 (2H, с., $ImPhO_{Im}$)]. m/z ($I_{отн}$, %): 1050.1 (82), [M^+].

Аналогично получали $(PhO)_2SnP$ (**6**). ЭСП (толуол) λ_{max} нм ($Ig \epsilon$): 427 (5.00), 563 (3.45), 601 (3.20). 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ м.д.: 9.09 (8H, д., $H_{\beta-нпр}$), [8.01 (8H, д., $Ar-H_{орто}$), 7.54 (12H, м., $Ar-H_{мета+пара}$)], [6.77 (6H, м., $ImPhO_{Ph}$), 2.15 (4H, д., $ImPhO_{Ph}$)].

$[Ru(CO)PImPhO]_2SnP$ (**10**). Раствор $(ImPhO)_2SnP$ (**5**) (37 мг, 0.045 ммоль) и $(H_2O)Ru(CO)P$ (**1**) (2.1-кратный избыток по молям) в 100 мл дихлорметана выдерживали при перемешивании в течение 1 ч при комнатной температуре. Раствор концентрировали под вакуумом до объема 25 мл. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали

метанолом и высушивали. Остаток хроматографировали на оксиде алюминия дихлорметаном. Выход: 45 мг, 76 %. $R_f = 0.34$ (Al_2O_3 , элюент – смесь $CH_2Cl_2 - C_6H_{14}$, 1:1). ЭСП (толуол) λ_{max} нм ($Ig \epsilon$): 416 (4.66), 427 (4.98), 492 (3.21), 528 (3.66), 561 (3.90), 600 (3.22). 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ м.д.: 9.11 (8H, д., $H_{\beta-нпр}$), 8.80 (16H, м., $H_{\beta-нпр}$), [8.06 (24H, м., $Ar-H_{орто}$), 7.60 (36H, м., $Ar-H_{мета+пара}$)], [6.38 (4H, д., $ImPhO_{Ph}$), 2.15 (4H, д., $ImPhO_{Ph}$)], [6.37 (2H, д., $ImPhO_{Im}$), 5.10 (4H, м., $ImPhO_{Im}$)]. m/z ($I_{отн}$, %): 2534.7 (59), [M^+].

Константы устойчивости комплексов порфиринов (K_y) с исследованными субстратами состава 1:1 рассчитывали по уравнению:

$$K_y = \frac{[A \cdot B]}{[A] \cdot [B]} = \frac{1}{[B]} \left(\frac{\Delta A_{i, \lambda_1}}{\Delta A_{0, \lambda_1}} \cdot \frac{\Delta A_{0, \lambda_2}}{\Delta A_{i, \lambda_2}} \right) \quad (\text{моль/л})^{-1} \quad (1)$$

где λ_1 – убывающая длина волны, λ_2 – возрастающая длина волны, $[A]$ – концентрация порфирина, $[B]$ – концентрация субстрата, ΔA_o – максимальное изменение оптической плотности раствора на данной длине волны, ΔA_i – изменение оптической плотности раствора на данной длине волны при данной концентрации.^[15-18]

Результаты и их обсуждение

С целью исследования возможности использования многоцентровых субстрат-рецепторных взаимодействий для создания полифункциональных порфириновых супрамолекулярных ансамблей взаимодействием тетрафенилпорфирина рутения (**1**) с субстратом (**L**, **5**) в дихлорметане получен комплекс $(ImPhOH)Ru(CO)P$ (**8**). Оптимальное соотношение молярных концентраций реагентов для синтеза соединения **8** подбирали методом спектрофотометрического титрования.^[15-18]

Исследованием комплексообразования **1** с **5** (процесс замещения во внутренней координационной сфере порфирина рутения (**1**) молекулы воды на молекулу субстрата) в дихлорметане установлено, что в видимой области спектра поглощения реакционной системы имеется одно семейство спектральных кривых (Рисунок 1а), а насыщение реакционной системы происходит в области соотношения молярных концентраций реагентов 1:1 (Рисунок 1б). Полученные экспериментальные данные свидетельствует о том, что комплексообразование идет в одну стадию с образованием комплекса рецептор – субстрат состава 1:1 (**7**) согласно уравнению:



Константа равновесия, характеризующая процесс комплексообразования, рассчитанная по стандартной методике^[15-18] из данных спектрофотометрического титрования, составляет $3.0 \cdot 10^6$ (моль/л)⁻¹. Аналогично протекает взаимодействие **1** с **5** приводящее к образованию комплекса **8**. Константа устойчивости комплекса **8**, определенная методом спектрофотометрического титрования составляет $3.8 \cdot 10^6$ (моль/л)⁻¹.

Необходимый для проведенных исследований тетрафенилпорфиринат $Ru(II)$ (**1**) нами получен реакцией 5,10,15,20-тетрафенилпорфина лиганда с $Ru_3(CO)_{12}$ в кипящем феноле. Данный подход сокращает

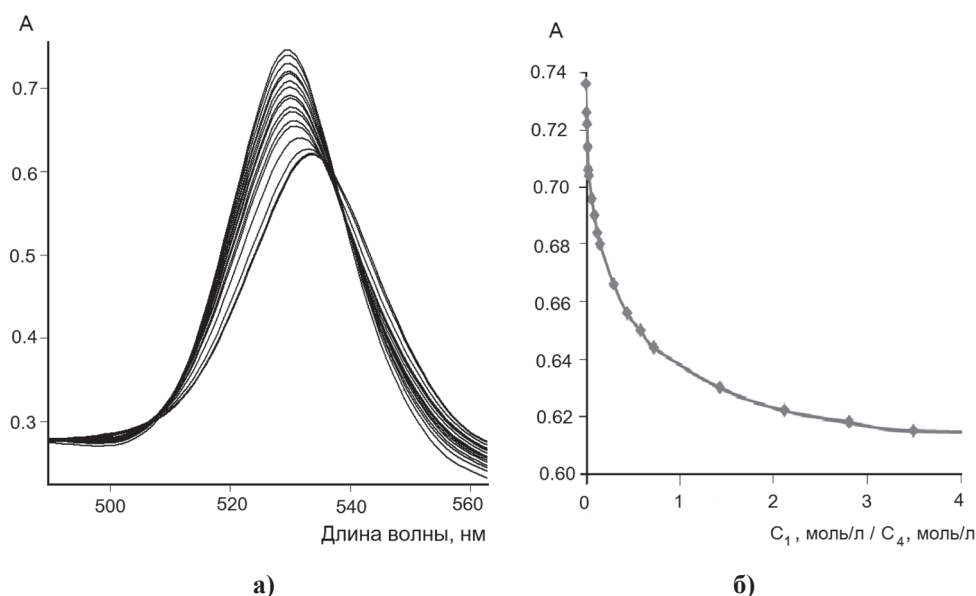


Рисунок 1. Изменения в спектрах поглощения растворов порфирина **1** ($C_1=10^{-5}$ моль/л, 25 °C) в дихлорметане при добавлении **3** ($C_3 = 0 \div 3 \cdot 10^{-5}$ моль/л) (а); кривая титрования порфирина **1** субстратом **4** на «убывающей» 530 нм длине волны (б).

время образования порфирина **1** на 1-2 порядка, по сравнению с синтезом соответствующего соединения в пиридине^[21, 22] и 2-(2-метоксиэтокси)-этаноле.^[23]

В ¹H ЯМР спектре комплекса **8** сигналы протонов имидазольного фрагмента субстрата сдвинуты в сильное поле, по сравнению с сигналами соответствующих протонов в спектре 4-(имидазол-1-ил)-фенола (Рисунок 2а). Согласно литературным данным^[11-13, 24] и результатам собственных исследований^[15, 17] это является следствием экранирующего эффекта кольцевого тока тетрапиррольного макроцикла. Расположенные на значительном удалении от макроцикла протоны фенольного фрагмента субстрата не подвергаются влиянию этого фактора и проявляются в той же области, что и соответствующие протоны в спектре 4-(имидазол-1-ил)-фенола. Сигналы протонов имидазола в ¹H ЯМР спектре комплекса **7** также проявляются в сильном поле.

Кипячением тетрафенилпорфирина олова(IV) (**2**) с **5** в толуоле получен супрамолекулярный комплекс (ImPhO)₂SnP (**9**) состава 1:2. Комплекс очищали колоночной хроматографией и перекристаллизацией из смеси дихлорметан-гексан состава 2:1. В роли тетрапиррольной основы в синтезированном комплексе выступает порфиринат олова(IV) (**2**), на котором аксиально координированы две молекулы субстрата. В ¹H ЯМР спектре комплекса **9** в сильное поле, по сравнению с сигналами соответствующих протонов в спектре 4-(имидазол-1-ил)-фенола, сдвинуты протоны фенольного фрагмента субстрата (Рисунок 2б).

Это также является следствием экранирующего эффекта кольцевого тока тетрапиррольного макроцикла. Причем, расположенные в непосредственной близости от макроцикла *орто*-протоны в большей степени подвергаются экранированию и проявляются в более сильном поле, по сравнению с более удаленными от макроцикла *мета*-протонами. Расположенные

на значительном удалении от макроцикла протоны имидазольного фрагмента субстрата не подвергаются влиянию этого фактора и проявляются в той же области, что и соответствующие протоны в спектре 4-(имидазол-1-ил)-фенола. На Рисунок 3 схематически приведены химические сигналы протонов в ¹H ЯМР спектрах субстрата **5** и комплексов **8**, **9** в зависимости от того, каким центром связывания молекула субстрата связана с координационным центром тетрапиррольного рецептора. Кипячением **2** с **3** в толуоле получен комплекс **6**. Сигналы протонов фенольных фрагментов в ¹H ЯМР спектре комплекса **6** также проявляются в сильном поле.

Взаимодействием комплекса **9** с порфирином рутения (**1**) в дихлорметане получен комплекс [Ru(CO)PImPhO]₂SnP (**10**), в котором каждая молекула субстрата по двух-центральной схеме связана с порфириновыми фрагментами различной природы. В масс-спектре комплекса **10** (Рисунок 4), так же как и спектрах остальных синтезированных соединений, присутствует пик молекулярного иона [M⁺]. Особенности строения комплекса **10** приводят к экранированию всех протонов субстрата (тетрапиррольные макроциклы располагаются в непосредственной близости и имидазольного, и фенольного фрагментов) и в спектре комплекса они проявляются в сильном поле, по сравнению с сигналами соответствующих протонов в спектре 4-(имидазол-1-ил)-фенола (Рисунок 2в).

Таким образом, осуществлен синтез и методами электронной, ¹H ЯМР, ИК- спектроскопии и масс-спектрометрии проведена идентификация тетрафенилпорфирина рутения(II) и комплексов с одним и двумя центрами связывания между тетрафенилпорфиринами рутения(II) и олова(IV) и фенолом, имидазолом и 4-(имидазол-1-ил)-фенолом. Методом спектрофотометрического титрования исследовано комплексообразование тетрафенил-

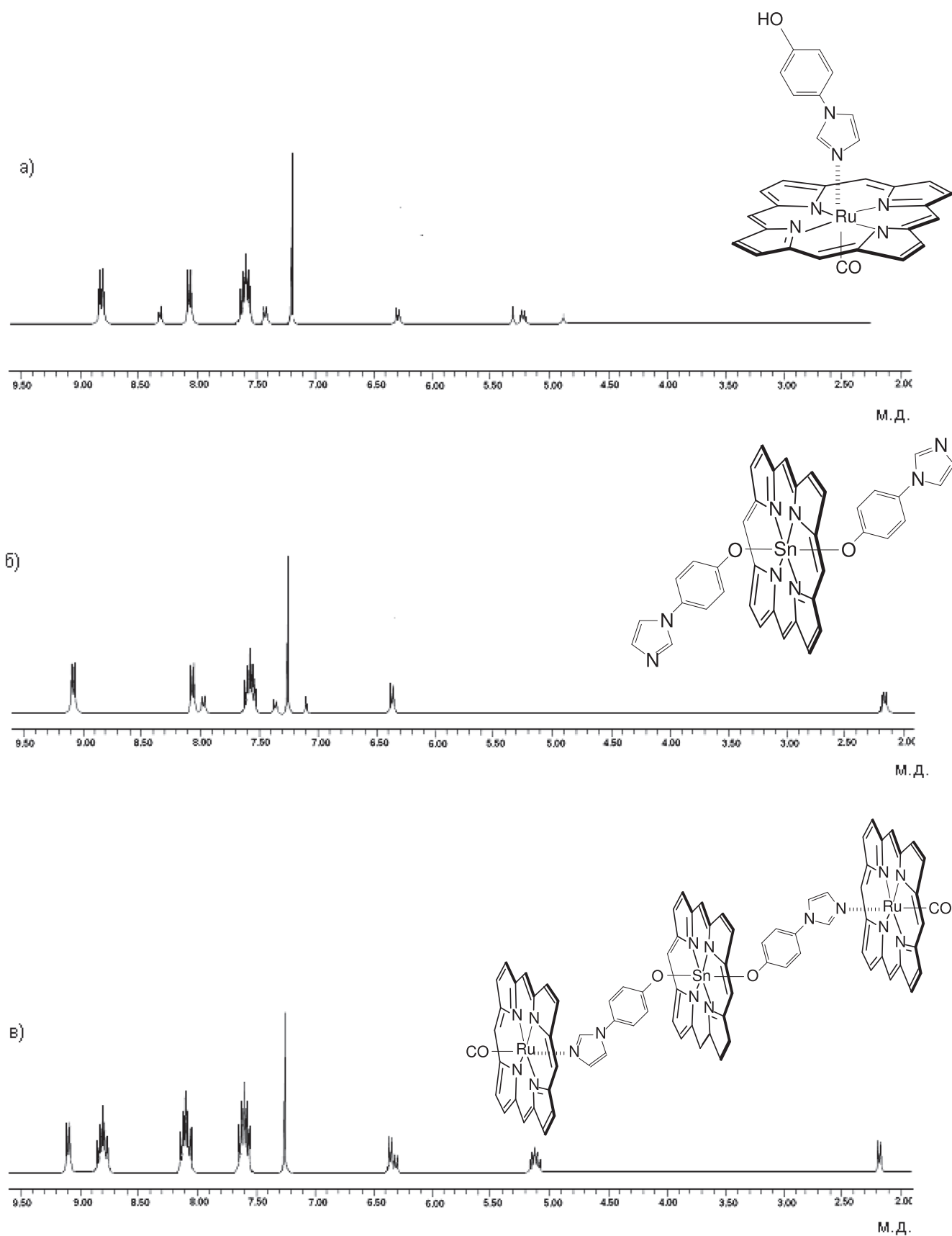


Рисунок 2. ^1H ЯМР спектры комплексов **8** (а), **9** (б) и **10** (в) в дейтерохлороформе.

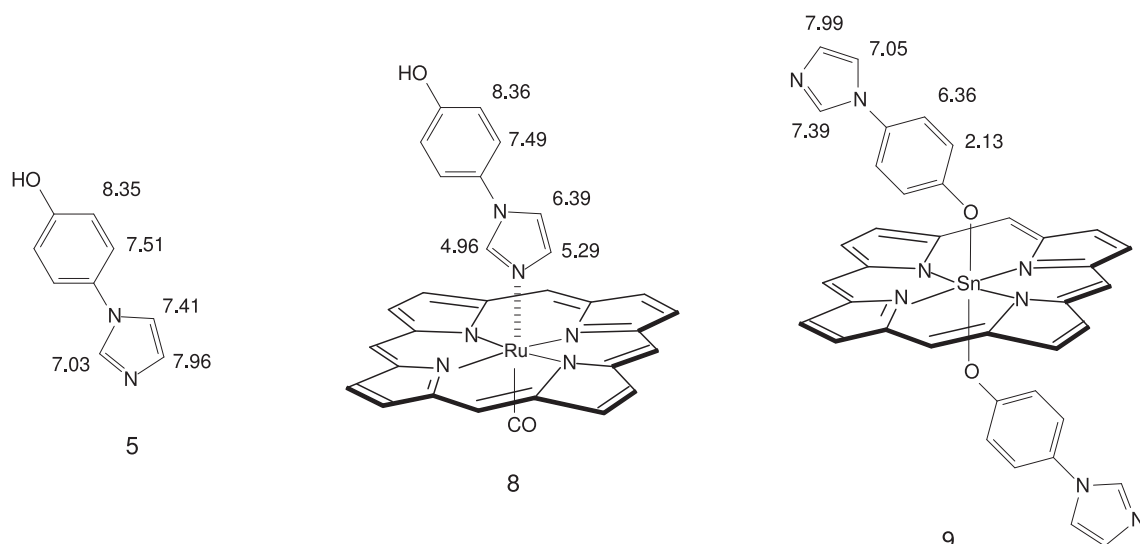


Рисунок 3. Химические сигналы протонов в ^1H ЯМР спектрах субстрата **5** и комплексов **8**, **9** в дейтерохлороформе.

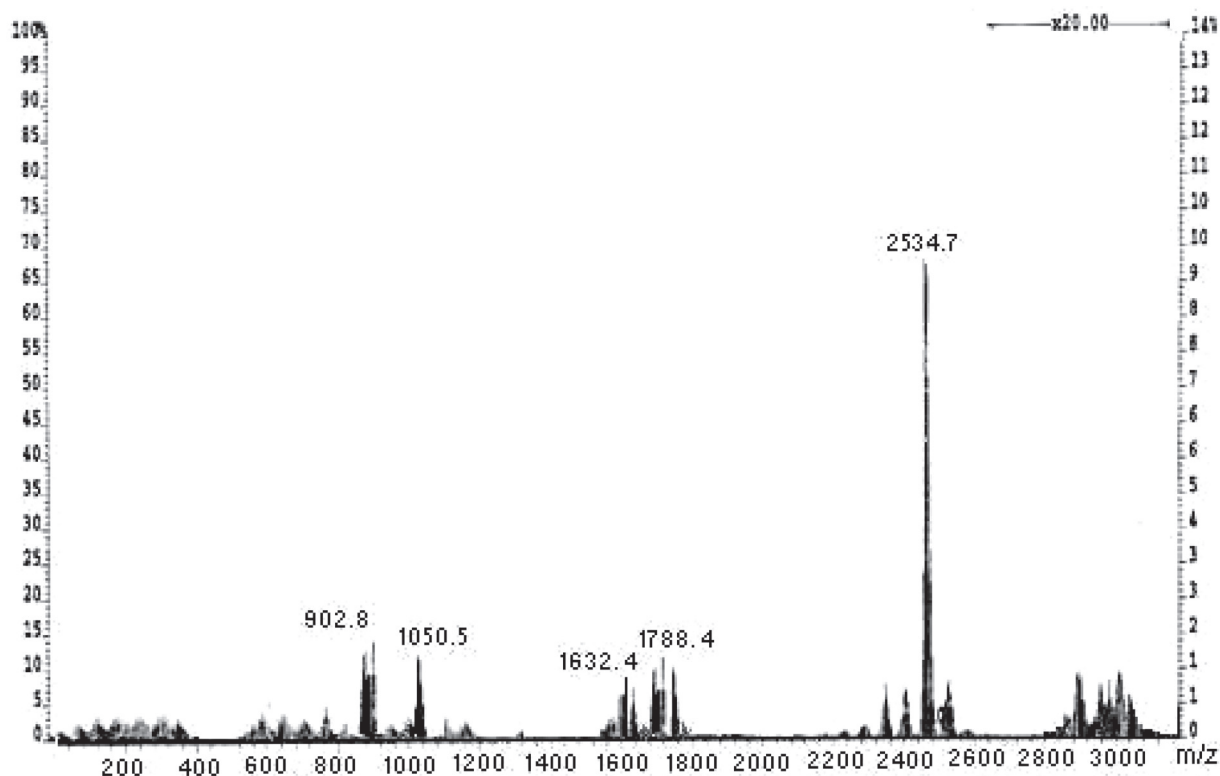


Рисунок 4. ФАВ масс-спектр комплекса **10**.

порфирина рутения(II) с имидазолом и 4-(имидазол-1-ил)-фенолом, определена константа устойчивости образующегося комплекса и концентрационные интервалы его существования. Полученные результаты расширяют возможности использования многоцентровых субстрат-рецепторных взаимодействий для конструирования супрамолекулярных гетеропорфириновых ансамблей различной степени сложности.

Благодарность. Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований (№ 11-03-00003-а, 12-03-00775-а), Программы №6 ОХНМ РАН «Химия и физико-химия супрамолекулярных систем и атомных кластеров», Программы Президиума РАН №24 «Нанолечение и их адресная доставка» и Седьмой рамочной программы Евросоюза (the Seventh Framework Program of the European Community for Research, Technological Development and Demonstration Activities, IRSES-GA-2009-24726).

Список литературы

References

- Mizutani T., Ema T., Yoshida T., Kuroda Y., Ogoshi H. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2072-2077.
- Mizutani T., Murakami T., Ogoshi H. *Tetrahed. Lett.* **1996**, *37*, 5369-5372.
- Deviprasad G.R., D'Souza F. *Chem. Commun.* **2000**, 1915-1916.
- Morice C., Maux P.L., Simonneaux G., Toupet L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 4165-4172.
- Salzmann R., Ziegler C.J., Godbout N., McMahon M.T., Suslick K.S., Oldfield E. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11323-11334.
- Galardon E., Le Maux P., Bondon A., Simonneaux G. *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 4203-4210.
- Vagin S.I., Zeiner U., Hanack M., Stuzhin P.A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2877-2884.
- Stuzhin P.A., Vagin S.I., Hanack M. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2655-2662.
- Hopf F.R., O'Brien T.P., Scheidt W.R., Whitten D.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 277-281.
- Arnold D.P., Blok J. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 299-319.
- Kuram A.A., Giribabu L., Reddy D.R., Maiya B.G. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6757-6766.
- Giribabu L., Rao T.A., Maiya B.G. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4971-4980.
- Hawley J.C., Bampus N., Abraham R.J., Sanders J.K.M. *Chem. Commun.* **1998**, 661-662.
- Jo H.J., Jung S.H., Kim H.-J. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2004**, *25*, 1869-1813.
- Mamardashvili G.M., Shinkar I.V., Mamardashvili N.Zh., Koifman O.I. *Russ. J. Coord. Chem.* **2007**, *33*, 774-778.
Mamardashvili G.M., Shinkar I.V., Mamardashvili N.Zh., Koifman O.I. *Koord. Khim.* **2007**, *33*, 787-791.
- Mamardashvili N.Zh., Maltseva O.V., Ivanova Y.B., Mamardashvili G.M. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 3752-3756.
- Mamardashvili G.M., Chizhova N.V., Mamardashvili N.Zh. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2012**, *57*, 390-397.
- Mamardashvili N.Zh., Koifman M.O. *Macroheterocycles* **2011**, *4*, 30-33.
- Zaitseva S.V., Zdanovich S.A., Koifman O.I. *Russ. J. Coord. Chem.* **2006**, *32*, 504-512.
- Dennis P.A. *J. Chem. Educ.* **1988**, *65*, 1111-1112.
- Boschi T., Bontempelli G., Mazzocchin G.-A. *Inorg. Chim. Acta.* **1979**, *37*, 155-160.
- Buchler J.W., Dreher C., Kunzel F.M. *Structure and Bonding* **1995**, *84*, 1-69.
- Collman J.P., Barnes C.E., Swepston P.N., Ibers J.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3500-3510.
- Mamardashvili N.Zh., Golubchikov O.A. *Russ. Chem. Rev.* **2001**, *70*, 577-606.

Received 20.02.2013

Accepted 26.02.2013