

Посвящается памяти В. П. Литвинова

А. Д. Гарновский, Е. В. Сенникова

**АРИЛ- И 1,3-ДИОКСОИНДАНИЛПРОИЗВОДНЫЕ
АЗОЛОВ И АЗИНОВ**

(ОБЗОР)

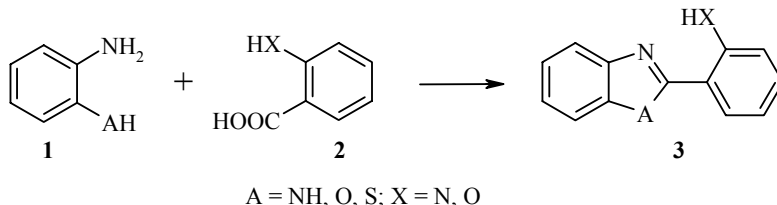
Обобщены данные о синтезе, таутомерии, комплексообразующих свойствах и люминесценции 2-(2'-амино-, гидрокси-, гидрохалькогенфенил)азолов, азинов и гетарилиндандионов.

Ключевые слова: 2-(2'-амино-, гидрокси-, меркапто-, тозиламинофенил)азолы, азины, гетарилиндандионы, люминесценция, металлокомплексные соединения, синтез, таутомерия.

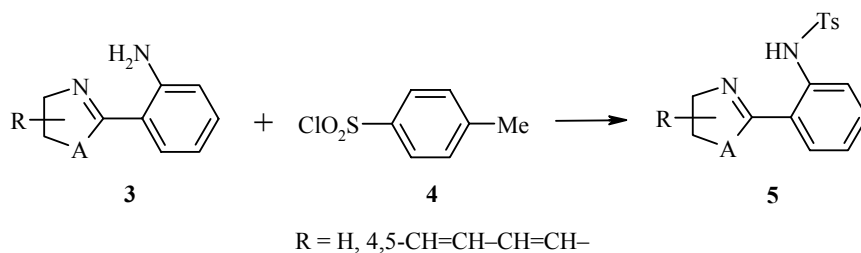
Настоящий обзор посвящен современной химии пяти- и шестичленных азотсодержащих гетероциклов, содержащих 2-амино-, 2-гидрокси-, 2-гидрохалькогенфенильные и индандионовые (тионовые) фрагменты. Данные соединения имеют принципиальное значение при рассмотрении фундаментальных вопросов химии гетероциклических соединений – синтеза, таутомерии гетероароматических систем [1–4], их комплексообразующих [5] и практически полезных свойствах [6–8].

1. Синтез

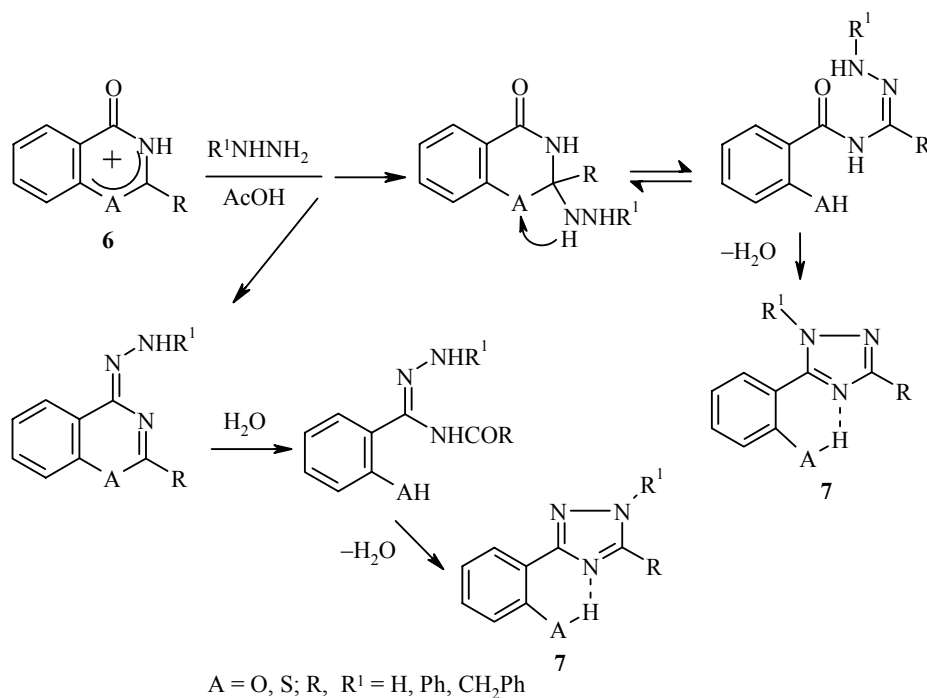
Общая методика синтеза пятичленных азотсодержащих гетероциклов с 2-(2-амино-, гидрокси)фенильными фрагментами основана на конденсации соответствующих фенолов **1** с производными бензойной кислоты **2**, приводящей к соединениям **3** [9–11].



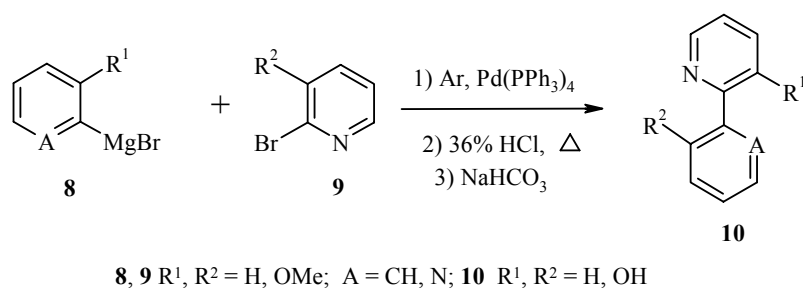
При взаимодействии 2-(2'-аминофенил)бензазолов **3** с *n*-толуолсульфохлоридом **4** получены 2-(2'-тозиламинофенил)бензазолы **5** [12, 13].



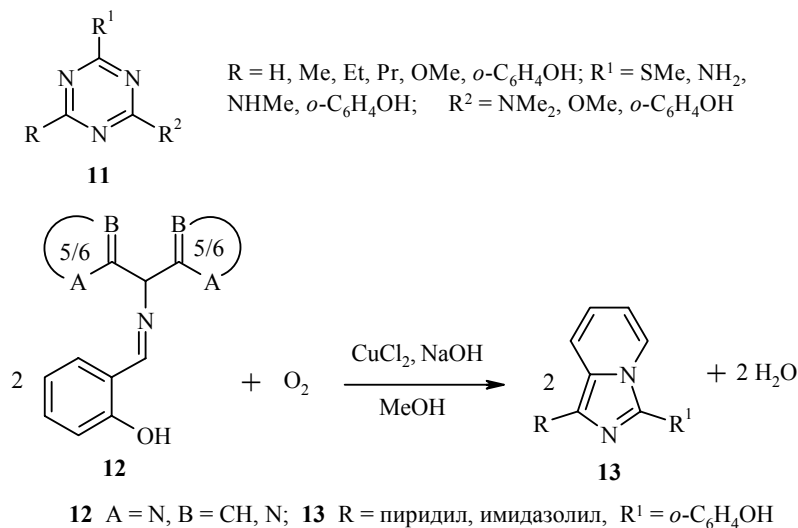
Как показано в [14–20], рециклизация солей бензоксазония и бензотиазония **6** под действием гидразина приводит к *o*-гидрокси- и *o*-меркаптофенил-1H-1,2,4-триазолам **7**.



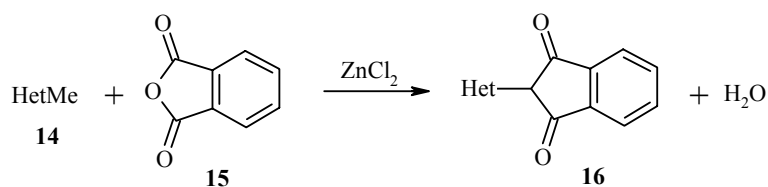
Применение реактивов Гриньяра **8** и производных **9** позволяет получать моно- и дигидроксипроизводные пиридина **10** [21–23].



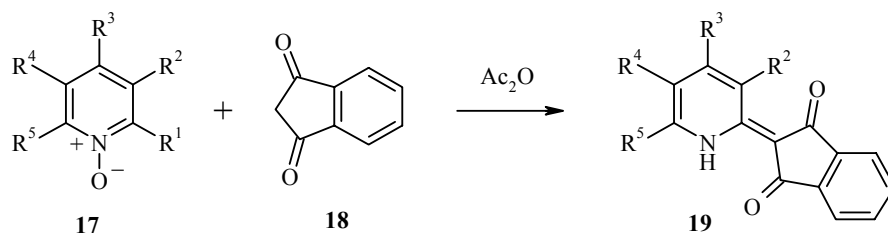
С использованием метода получения соединения **7** авторами [17, 19, 24–26] разработан препаративный способ получения 2-амино-, метиламино-4-(*o*-гидроксиарил)-, алкилтиотриазинов **11**. Рециклизация перхлората *o*-гидроксифенилбензоксазиния приводит к 4,6-ди-*o*-гидроксифенильным аналогам [27, 28]. В результате каталитического окисления производных **12** получены замещенные имидазо[1,5-*a*]пиридины(имидазолы, изохинолины) **13** [29].



При сплавлении 2-метилпроизводных бензимидазола, бензотиазола и перимидина **14** с фталевым ангидридом **15** синтезированы 2-(2'-гетарил)-индандионы-1,3 **16** [30–34].

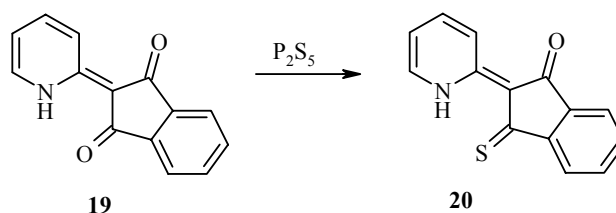


Путем взаимодействия N-оксидов производных пиридина **17** с индандионом **18** в среде уксусного ангидрида разработан более доступный метод синтеза 2-(2'-пиридил)индандионов-1,3 **19** [34].



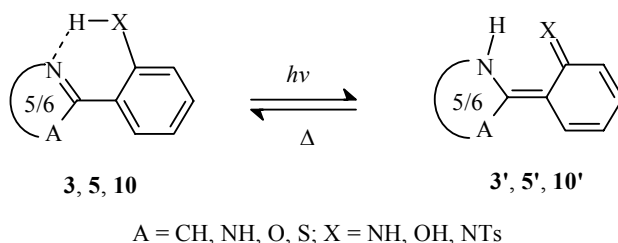
a R¹ = R² = R³ = R⁴ = R⁵ = H; **b** R¹ = R³ = R⁴ = R⁵ = H, R² = Me; **c** R¹ = R² = R⁴ = R⁵ = H, R³ = Me; **d** R¹ = R² = R³ = R⁵ = H, R⁴ = Me; **e** R¹ = R² = R³ = R⁴ = H, R⁵ = Me

Реакция 2-(2'-пиридил)индандиона-1,3 **19** с P_2S_5 приводит к моноотио-замещенному продукту **20** [35].



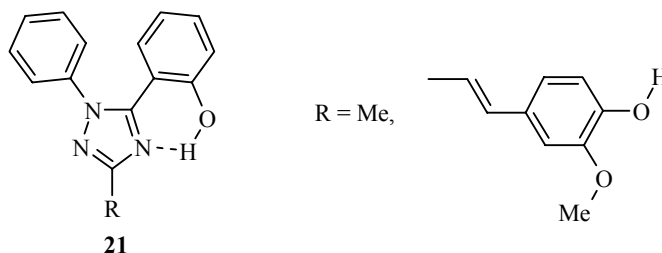
2. Таутомерия и Н-связь

Для пяти- и шестичленных азотсодержащих гетероциклов, содержащих 2-амино(гидрокси-, меркапто-, тозиламино)фенильные заместители, возможна реализация двух таутомерных форм [1–3, 36–58].



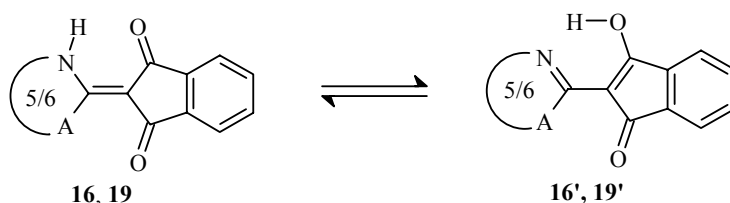
Изучено влияние различных растворителей на смещение таутомерного равновесия и стабилизацию таутомерных форм. Так для 2-(2'-гидроксифенил)бензимидазола доказано, что в неполярных или низкополярных растворителях реализуется исключительно енольная форма **3, 5, 10**. В протонных и полярных растворителях стабилизируется кетоформа [41, 59]. Реализация аминной и енольной форм доказана методом РСА на примерах 2-(2'-тозиламинофенил)бензимидазола [60] и 2-(3'-метокси-2'-гидроксифенил)бензимидазола [61].

В работах [62, 63] детально рассмотрено влияние межмолекулярных контактов на прочность внутримолекулярной связи $O-H \dots N$ в кристаллах гидроксипроизводных азолов и азинов, так как прочность H -связей определяется природой донора и акцептора протона, а также наличием межмолекулярных водородных связей. Так, в исследованиях [62, 63] были изучены характеристики взаимодействий $O-H \dots N$ в молекуле **21**, в которой атом азота входит в триазольный гетероцикл.



Оценку энергии внутримолекулярной связи O–H...N в данных системах как функции угла разворота гидроксильного заместителя, а также влияния на ее прочность конкурирующих межмолекулярных взаимодействий проводили на основе рентгенодифракционных исследований и квантово-химических расчетов [62, 63].

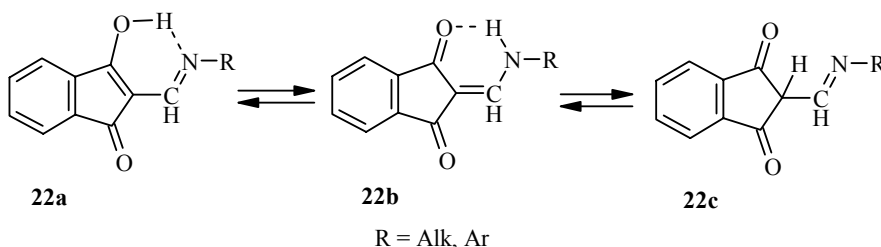
В отличие от 2-(2'-гидроксифенил)бензазолов и азинов для 2-(2-гетарил)индан-1,3-дионов **16**, **19** характерна стабилизация дикетонной формы [34, 64].



A = CH, NR, S; R = Me, Bu, Oct

В пользу этой таутомерной формы свидетельствуют данные ИК, ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии, РСА [35, 64], а также квантово-химических расчетов, выполненных неэмпирическим методом RHF SCF в базисе 6-31 G** [65]. Исследование соединения **19** методом ИК, ^1H ЯМР спектроскопии показало, что в растворе (CDCl_3) реализуется NH-форма [64].

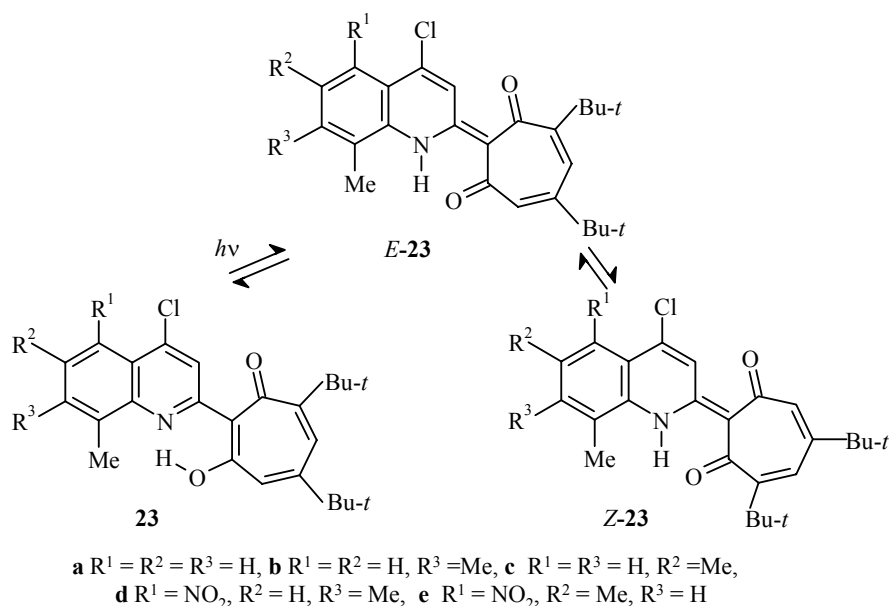
2-N-Арил- и -алкиламинометиленовые производные индан-1,3-диона **22**, являющиеся ациклическими аналогами гетарилиндандионов, могут существовать в виде трех таутомерных форм [66, 67].



Доказано, что независимо от внешних условий (температура раствора, природа растворителя) и структурных факторов соединения **22** существуют в растворах исключительно в кетоенаминной форме **22b** [66, 67].

2-(2'-Гидроксиарил)пиридины существуют, как и их бензазольные аналоги преимущественно в енольной форме [4]. Методами ЯМР спектроскопии и РСА выявлено наличие внутримолекулярной водородной связи между протоном гидроксильной группы и атомом азота пиридина и рассмотрена зависимость ее характеристик от структурных особенностей пиридинов **10** (A = CH, R² = OH) [22, 68–71].

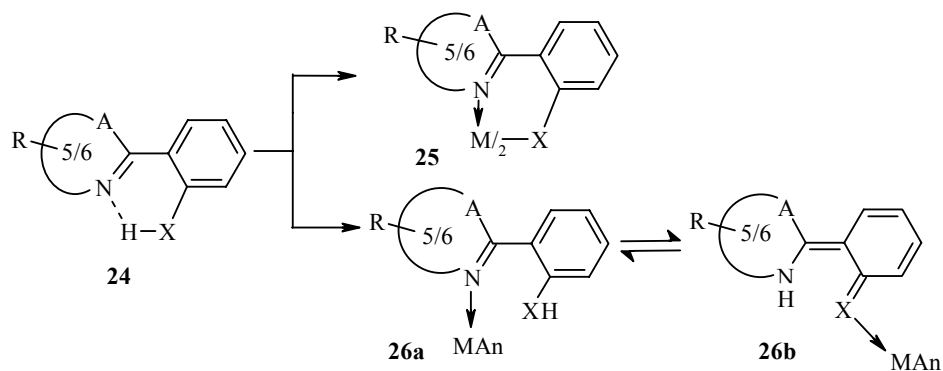
Внутримолекулярная водородная связь O–H...N рассмотрена и на примере хинолин-2-ил-β-трополонов **23**. Фотолиз растворов **23** в гексане сопровождается фотопереносом протона O–H...N → O...H–N с последующей дисротаторной электроциклической перегруппировкой [72, 73].



Авторы [72, 73] доказали, что положение таутомерного равновесия зависит от природы заместителя в хинолиновом фрагменте. Так, донорный заместитель стабилизирует дикетонную *E-23*, а акцепторный – кетонольную **23** таутомерные формы.

3. Металлокомплексные соединения

2-Тозиламино(гидрокси)фенилазолы(азины) и их производные **24** образуют при взаимодействии с солями металлов два типа металлокомплексов: внутримолекулярные координационные соединения (ВКС) – хелаты **25** и молекулярные аддукты **26** [3, 5, 15, 74, 75].

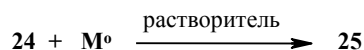


A = NTs, O, S; X = NTs, O, S; R = H, Alk, аннелированный бензольный фрагмент, аннелированный нафталиновый фрагмент; An = MeCOO⁻, Cl⁻, NO₃⁻; M = d-металлы

На основе 2-(2'-тозиламинофенил)бензазолов **5** были получены ВКС **25** с ацетатами металлов Zn(II), Pd(II) [74, 76], Ni(II), Cd(II) [77], Cu(II), Co(II) [12, 78], которые, согласно данным элементного анализа и ИК спектроскопии, имеют состав ML₂ и хелатное строение [74, 76–78].

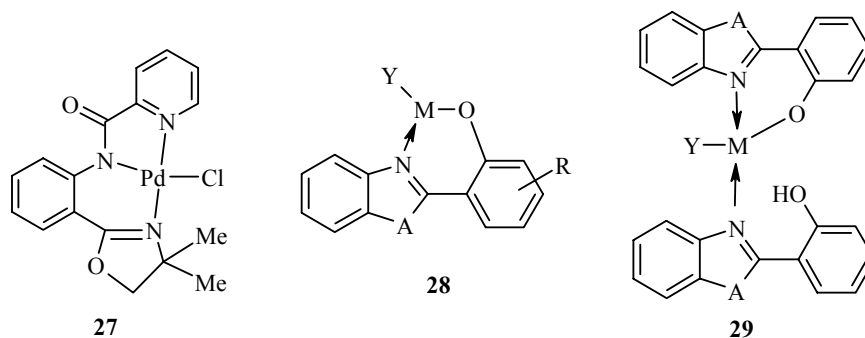
Получены спектрально-люминесцентные характеристики ВКС Zn(II) и Cd(II) с 2-(2'-тозиламинофенил)бензоксазолом. Оба комплексных соединения содержат лиганд в равновесии кетонной и енольной форм в растворах метанола, толуола и даже в твердой фазе [74].

Хелаты металлов с 2-(2'-тозиламино)оксазолом синтезированы как обычным способом – взаимодействием лиганда и ацетата металла – так и электрохимическим методом при анодном растворении металлов в степени окисления нуль [5, 75]. Структура комплекса Co(II) доказана PCA [78].



Синтезирован и структурно охарактеризован комплекс **27** с нестандартным 2-аминофенилзамещенным оксазолином [79].

Для 2-(2'-гидроксифенил)бензола было установлено образование не только комплексов типов **25** и **26**, но и **28**, **29** с сохраненными анионами [77, 80–85].

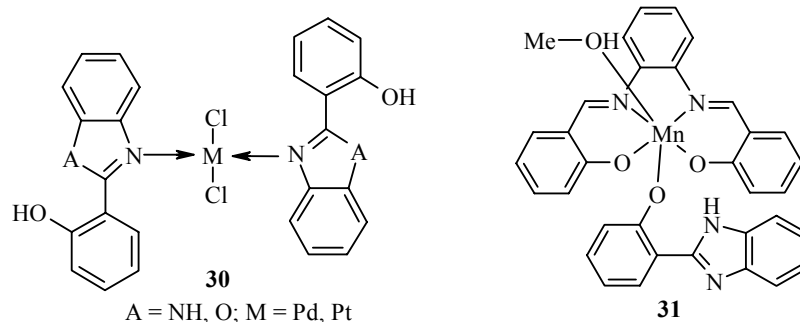


28 R = NH₂, *t*-Bu, OMe, Br; Y = MeCOO, M = Cu, Ni, Co, Cd, Zn;

29 A = NR, O, S; R = H, Alk; Y = NO₃, M = Ni, Cd

В структурно охарактеризованном молекулярном комплексе 2-(2'-гидроксифенил)бензола **30** с N-координацией металла сохраняется енольная таутомерная форма лиганда [3, 86].

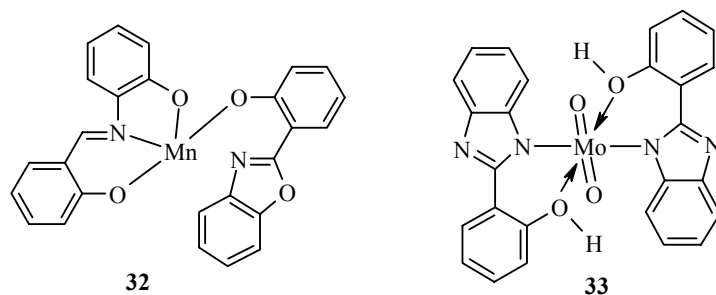
Синтезирован комплекс **31**, в котором депротонированный 2-гидрокси-фенилбензимидазольный лиганд выполняет монодентатную, а не обычную хелатную функцию, как в случае **25** [87, 88].



A = NH, O; M = Pd, Pt

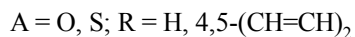
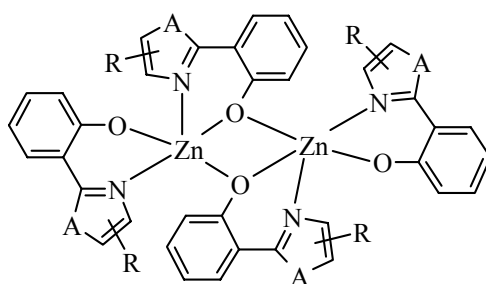
Оба упомянутые для комплексов **25** и **31** способа координации лигандов характерны и для бензоксазольного комплекса **32** [89].

Весьма неожиданная координация лигандной системы наблюдается в комплексе **33**. Согласно данным РСА, при координации 2-(2'-гидрокси-фенил)бензимидазола с Мо сохраняется енольная форма лиганда и металл замещает атом водорода при эндоциклическом атоме азота, а не экзоциклический фенольный протон [3].

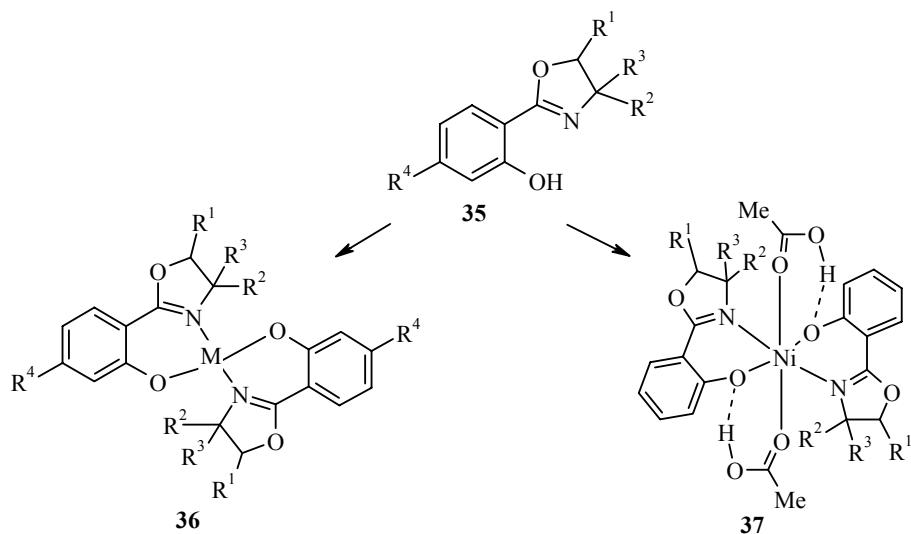


При взаимодействии FeCl_3 с 2-(2'-гидроксифенил)бензотиазолом синтезирован комплекс состава $\text{Fe}(\text{OPBT})\text{Cl}$ (OPBT – (2-оксифенил)бензотиазольный остаток). Доказано, что ВКС типа **25** является мономером и имеет тетрагональную или ромбическую искаженную структуру. В случае координации с $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ образуется комплексное соединение (КС) состава $[\text{Fe}(\text{OPBT})_2]_2\text{O}$, устойчивой формой которого является димер с оксомостиковой группой [90].

Синтезированы и изучены комплексные соединения металлов с 2-(2'-гидроксифенил)оксазолом и их функциональными производными [89, 91–94]. В случае *o*-гидроксифенилоксазола доказано, что КС Zn может существовать в виде димерного **34**, а также 2D-координированного полимера [95].

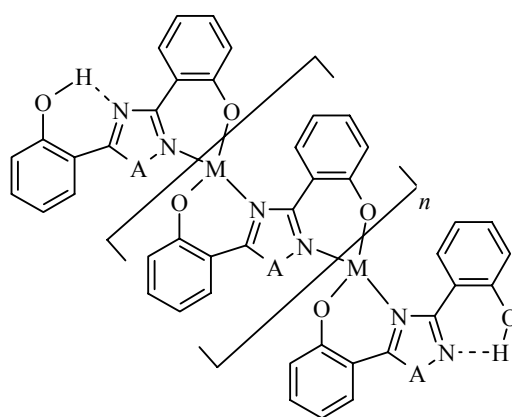


На основе производных 2-гидроксифенилоксазолинов **35** синтезированы и структурно охарактеризованы хелаты **36**, **37** [96, 97].



$R^1 = \text{H, Ph}, R^2 = \text{H, Ph, Me}, R^3 = \text{Me}, R^4 = \text{H, Bu-}t; M = \text{Zn, Ni, Co, Cu, Mn}$

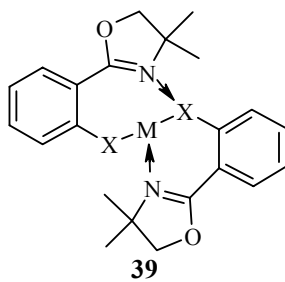
Получен ряд полимерных внутрикомплексных соединений **38** [98–101]. Так, в случае координации переходных металлов с ди-*o*-оксифенил-1,2,4-оксадиазолом и 1,2,4-триазолом реализуется полимерная структура комплекса $\text{LH}(\text{ML})_n\text{M}\cdot\text{LH}$ ($n = 1, 2, \dots, \infty$) [100].



38
 $A = \text{O, NH, NPh}; M = \text{Cu, Co, Ni}$

2-(2'-Гидроксифенил)пиридин и его функциональные производные образуют структурно охарактеризованные ВКС Zn, Co, Cu [102, 103], Ni, Cd, Cr, Mn [103–108] и Pd [105].

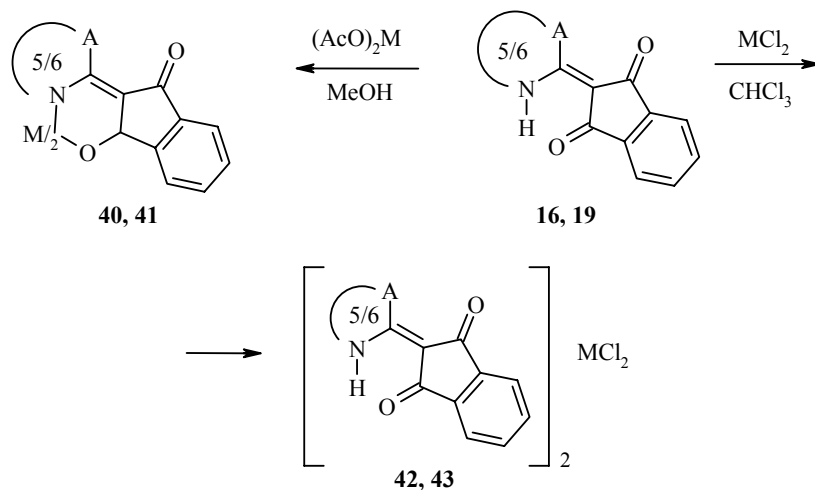
Известно лишь несколько комплексов на основе аналогичных 2-фенилтио- [109], селено- [110] и теллурипроизводных **39** [111].



39
X = S, Se, Te; M = Zn, Cd

Лиганды **16**, **19**, как и **24**, в зависимости от условий синтеза [5, 75] и использованных солей металлов образуют два типа комплексов: хелаты **40**, **41** (состава ML_2) и молекулярные комплексы **42**, **43** $((HL)_2 \cdot MCl_2)$.

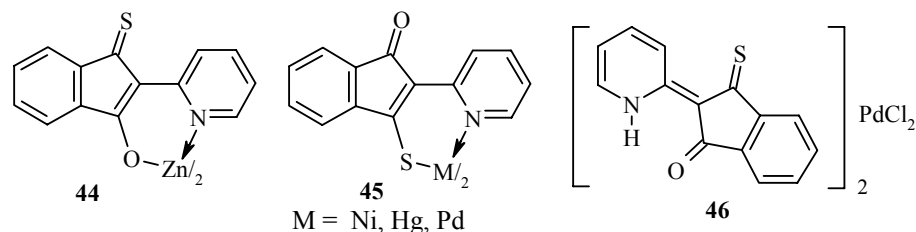
ИК спектры полученных комплексных соединений позволяют предположить реализацию обоих типов координационных соединений [34, 64].



40, **41** M = Zn, Ni, Co, Cu, Cd, Pd; **42**, **43** M = Zn, Pd;
40–43 A = CH, NR, S; R = Me, Bu, C₈H₁₇

Прямые доказательства реализации хелатных структур типа **40**, **41** были получены на основании данных РСА цинкового комплекса 2-(2-пирридил)индан-1,3-диона **41** (A = CH, M = Zn) [64].

Показано, что наличие в лигирующей молекуле **20** двух центров координации (жесткого атома кислорода и мягкого атома серы), согласно принципу жестких и мягких кислот и оснований [3, 112, 113], способствует различному способу металлосвязывания. Так, жесткая кислота (катион цинка) координирована по жесткому атому кислорода **44**, тогда как мягкие (Hg^{2+} , Pd^{2+}) и промежуточная (Ni^{2+}) связаны с серой **45** и **46**, что доказано на основании данных ИК и EXAFS спектроскопии, а также квантово-химических расчетов [34].



4. Люминесцентные свойства

Исследование люминесцентных свойств органических и координационных соединений является одной из центральных задач современной химии [6, 7].

Так авторами [13, 114] изучена флуоресценция с аномально большим стоксовым сдвигом, которая испускается при переносе протона от азота тозиламиногруппы к азоту азольного фрагмента **5**.

Имеются данные о гипсохромном смещении полос поглощения длинноволнового максимума [74, 114], что, вероятно, связано с понижением прочности ВВС в тозиламинопроизводных **5**. Этот эффект объясняется увеличением расстояния между атомами азота $-N...H-N$ по сравнению с расстояниями $-N...H-O$, а также различием в силе электронодонорных свойств гидрокси- и тозиламиногрупп, определяющих легкость внутримолекулярного переноса протона.

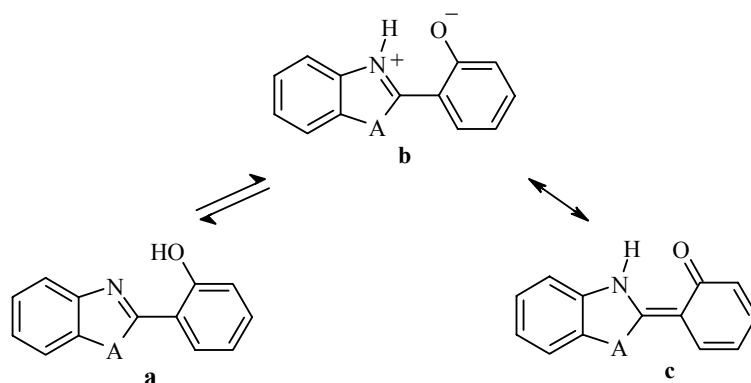
Исследованы абсорбционные и флуоресцентные спектры 2-(2'-аминофенил)бензотиазола **3** ($A = S$) в различных растворителях с разной концентрацией [115].

УФ и флуоресцентные спектры, а также низкое значение pK_a определяется внутримолекулярной водородной связью в основном синглетном состоянии. Очень маленький квантовый выход флуоресценции при нормальном стоксовом смещении в неполярных растворителях указывает на отсутствие флуоресценции у фототаутомера. Увеличение квантового выхода с протонными растворителями доказывает этот факт [115].

Производные бензазолов поглощают в области 300–400 нм и интенсивно флуоресцируют в растворах ($T = 293$ К) в области 320–450 нм. Флуоресценция характеризуется нормальным стоксовым сдвигом и наличием нескольких полос колебательной структуры. Колебательный анализ квазилинейчатых спектров люминесценции показывает, что в электронном переходе $T_1 \rightarrow S_0$ (к которому относят фосфоресценцию) проявляют активность те же колебания, что и в переходе, определяющем флуоресценцию $S_1 \rightarrow S_0$ [114].

Характерной особенностью 2-(2'-гидроксифенил)бензазолов является наличие флуоресценции в УФ области (370–380 нм) с аномально большим стоксовым сдвигом ($10\,000\text{ см}^{-1}$) в растворах полярных, неполярных растворителях и в кристаллическом состоянии. В ряду NH, O, S бензазолов **3** наблюдается батохромный сдвиг свечения в видимой области [114].

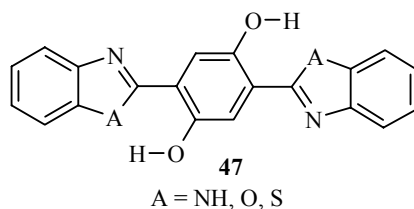
Установлено, что для кристаллического состояния и для растворов [114] флуоресцирующая форма является не кетоструктурой **c**, а исключительно биполярной структурой **b** с водородом, ковалентно присоединенным к атому азота.



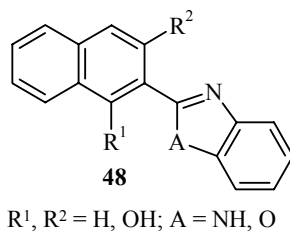
Рассмотрены фотоиндуцированные процессы перехода протона 2-(3'-гидрокси-2'-пиридил)бензимидазола в ацетонитриле, этаноле и воде [116].

Исследованы спектры поглощения, флуоресценции и возбуждения 2-(2'-гидроксифенил)бензоксазола в различных растворителях и установлена природа полос флуоресценции и фосфоресценции [115, 117–119]. Слабая УФ флуоресценция ($\lambda_{\max} = 370$ нм) отнесена к енольной форме **a**, в то время как флуоресценция в видимой области ($\lambda_{\max} = 440$ нм) испускается биполярной структурой **b**. Флуоресценция с аномальным Stokes-овым сдвигом отнесена к структурам с атомом водорода, ковалентно связанным с атомом азота (в полярном растворителе $\lambda_{\max} = 490$ нм (**b**), в неполярном растворителе $\lambda_{\max} = 520$ нм (**c**)) [120, 121].

Следует отметить, что при "удвоении" молекулы бензозолов **47** наблюдается чрезвычайно сильный bathochromный сдвиг спектров люминесценции (на 160, 110 и 270 нм для X = S, O, NH соответственно) относительно спектров исходных молекул [120].



При различных температурах и в растворителях разной полярности исследованы электронные спектры поглощения и испускания 2-(1'(2')-гидрокси-2'(3')-нафтил)бензозолов **48** [122].



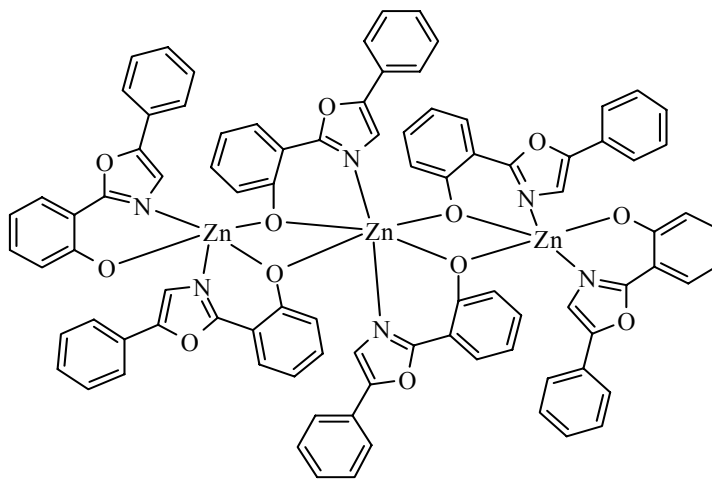
Методами быстрого поглощения и двухступенчатого лазерного возбуждения изучен механизм обратимого переноса протона в основном состоянии для 2-(2'-гидроксифенил)бензотиазола [9, 123, 124]. Полученные данные свидетельствуют о существовании двух долгоживущих фототаутомеров в основном состоянии.

Большинство внутрикмоплексных соединений Zn(II) с 2-(2'-гидроксифенил)бензазолами(азолами, азинами) могут использоваться в качестве OLED (organic light-emitting diodes), лазеров, транзисторов и флуоресцентных сенсоров. ВКС могут иметь различную молекулярную структуру, как мономерную, так и полимерную [7, 125, 126].

2-(2'-Гидроксифенил)бензотиазолат цинка является одним из лучших люминесцентных материалов, используемых в OLED. Структура комплекса **34** (A = S) доказана методом PCA. Молекула димерна и имеет пентакоординированную геометрию [127].

В абсорбционных спектрах димера в метаноле при 298 К наблюдается интенсивная полоса при $\lambda = 337$ нм. Данный комплекс обладает хорошей люминесценцией, эмиссией (404 нм) и квантовым выходом (0.28).

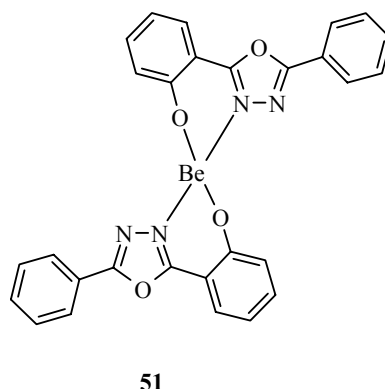
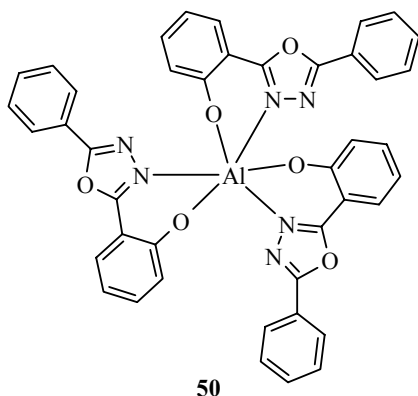
Рассмотрены люминесцентные свойства трехъядерного ВКС Zn с 2-(2'-гидроксифенил)-5-фенил-1,3-оксазолом **49** [126].



49

Показано, что данная система может существовать в виде двух тримерных полиморфных и мономерной структурах при различных температурах сублимации. В качестве OLED используется олигомер, полученный при 340 °С.

Описаны ВКС Al(III) **50** и Be(II) **51** на основе оксадиазолов, которые могут быть использованы в качестве OLED [127].



В заключение настоящего обзора подчеркнем, что приведенные данные расширяют представления о современной химии гетероциклических [128] и координационных [6, 129] соединений, в том числе их использовании в практически полезных целях.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (НШ 4849.2006.3), гранта Министерства образования и науки РФ "Развитие научного потенциала (2006–2008 годы)" (РНП.2.1.1.1875) и программы "Развитие сети национальных университетов" (тема № К-07-Т-66).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. Elguero, A. R. Katritzky, O. V. Denisko, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **76**, 1 (2000).
2. V. I. Minkin, A. D. Garnovskii, J. Elguero, A. R. Katritzky, O. V. Denisko, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **76**, 157 (2000).
3. А. Д. Гарновский, И. С. Васильченко, *Усп. хим.*, **74**, 211 (2005).
4. B. Stanovnik, M. Tisler, A. R. Katritzky, O. V. Denisko, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **91**, 1 (2006).
5. *Synthetic Coordination and Organometallic Chemistry*, A. D. Garnovskii, B. I. Kharisov (Eds.), Marcel Dekker, New York, Basel, 2003, p. 513.
6. *Comprehensive Coordination Chemistry II*, J. A. Mc Cleverty, T. J. Meyer (Eds.), Elsevier-Pergamon Press, Oxford, New York, 2003, p. 1–10.
7. А. В. Метелица, А. С. Бурлов, С. О. Безуглый, И. Г. Бородкина, В. А. Брень, А. Д. Гарновский, В. И. Минкин, *Коорд. хим.*, **32**, 894 (2006).
8. R. H. Holm, E. Solomon, *Chem. Rev.*, **104**, 347 (2007).
9. D. L. Williams, A. Heller, *J. Phys. Chem.*, **74**, 4473 (1970).
10. J. Dey, S. K. Dogra, *Can. J. Chem.*, **69**, 15391 (1991).
11. J. D. Crane, E. Sinn, B. Tann, *Polyhedron*, **18**, 1527 (1999).
12. C. A. Otter, S. M. Couchman, J. C. Jeffery, K. L. V. Mann, E. Psillakis, M. D. Ward, *Inorg. Chim. Acta*, **278**, 178 (1998).
13. C. J. Fahrni, M. M. Henary, D. G. VanDerveer, *J. Phys. Chem. (A)*, **106**, 4655 (2002).
14. Г. Н. Дорофеев, Ю. И. Рябухин, С. Б. Булгаревич, *ЖОрХ*, **13**, 2459 (1977).
15. А. Д. Гарновский, О. Б. Коржавина, Ю. И. Рябухин, *Коорд. хим.*, 853 (1986).
16. О. Е. Копман, Р. Г. Герр, Ю. Т. Стручков, Л. Н. Фалеева, Ю. И. Рябухин, Л. П. Олехнович, *ХТС*, 109 (1989). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **25**, 94 (1989)].
17. Ю. И. Рябухин, Дис. докт. хим. наук, Ростов-на-Дону, 1991.
18. Ю. И. Рябухин, О. Б. Коржавина, А. Д. Гарновский, А. П. Князев, П. Б. Терентьев, *ХТС*, 1220 (1991). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **27**, 981 (1991)].

19. Ю. И. Рябухин, Л. Н. Фалеева, В. Г. Коробкова, *ХТС*, 406 (1983). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **19**, 332 (1983)].
20. Ю. И. Рябухин, Ф. Ю. Елисеева, К. Ф. Суздалев, С. Б. Булгаревич, Ф. Я. Мовшович, А. П. Князев, П. Б. Терентьев, Т. А. Юсман, *ХТС*, 540 (1992). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **28**, 454 (1992)].
21. В. М. Holligan, J. C. Jeffery, M. K. Norgett, E. Schartz, M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3345 (1992).
22. L. Kaczmarek, R. Balicki, J. Lipkowski, P. Borowicz, A. Grabowska, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1603 (1994).
23. Е. П. Олехнович, И. В. Коробка, Г. С. Бородкин, Н. И. Макарова, М. И. Княжанский, *ЖОрХ*, **32**, 1093 (1996).
24. Yu. I. Ryabukhin, O. V. Korzhavina, K. F. Suzdalev, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **66**, 132 (1996).
25. Ю. И. Рябухин, О. В. Коржавина, О. Ю. Рябухина, А. Г. Гасанов, А. Д. Гарновский, *ХТС*, 1658 (1989). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **25**, 1381 (1989)].
26. H. Brunetti, C. E. Luthi, *Helv. Chim. Acta*, **55**, 1566 (1972).
27. J. Keck, H. E. A. Kramer, H. Port, T. Hirsch, P. Tischer, *J. Phys. Chem.*, **100**, 2338 (1996).
28. J. Keck, H. E. A. Kramer, H. Port, T. Hirsch, P. Tischer, G. Rytz, *J. Phys. Chem.*, **100**, 14468 (1996).
29. M. E. Bluhm, M. Ciesielski, H. Gorgs, O. Walter, M. Doring, *Inorg. Chem.*, **42**, 8878 (2005).
30. D. C. Manly, A. Richardson, A. M. Stock, C. H. Tilford, *J. Org. Chem.*, **23**, 373 (1958).
31. J. R. Cook, D. F. Martin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 571 (1964).
32. В. П. Ошкая, *Ангидридная конденсация*, Рига, Зинатне, 1973, с. 278.
33. J. Ploquin, L. Sparfel, G. Le Baut, R. Floc'h, Y. Letourneux, *J. Heterocycl. Chem.*, **17**, 961 (1980).
34. Е. В. Сенникова, О. Ю. Коршунов, А. В. Бичеров, Г. С. Бородкин, Н. Н. Харабаев, А. Д. Гарновский, *Изв. ВУЗов. Северо-Кавказский регион*, **3**, 31 (2006).
35. Е. В. Сенникова, Дис. канд. хим. наук, Ростов-на-Дону, 2006.
36. P. F. Barbara, L. E. Brus, P. M. Rentzepis, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5631 (1980).
37. K. Das, N. Sarkar, D. Majumdar, K. Bhattacharyya, *Chem. Phys. Lett.*, **198**, 443 (1992).
38. L. Lavtchieva, V. Enchev, Z. Smedarchina, *J. Phys. Chem.*, **97**, 306 (1993).
39. K. Das, N. Sarkar, A. K. Ghosh, D. Majumbar, D. N. Nath, K. Bhattacharyya, *J. Phys. Chem.*, **98**, 9226 (1994).
40. E. L. Roberts, J. Dey, I. M. Warner, *J. Phys. Chem. A.*, **101**, 5296 (1997).
41. M. Fores, M. Duran, M. Sola, *J. Phys. Chem.*, **103**, 4525 (1999).
42. П. В. Гиляновский, Дис. канд. хим. наук, Ростов-на-Дону, 1981.
43. K. Ding, S. J. Courtney, A. J. Standjord, S. Flom, *J. Phys. Chem.*, **87**, 1184 (1982).
44. M. Itoh, Y. Fujiwara, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1561 (1985).
45. W. E. Brewer, M. L. Martines, *J. Phys. Chem.*, **94**, 1915 (1990).
46. J. S. Stephan, K. H. Grellmann, *J. Phys. Chem.*, **99**, 10066 (1995).
47. M. A. Rios, M. C. Rios, *J. Phys. Chem.*, **99**, 12456 (1995).
48. N. Sarkar, K. Das, S. Das, A. Datta, D. Nath, K. Bhattacharyya, *J. Phys. Chem.*, **99**, 17711 (1995).
49. A. Douhal, T. Fiebig, M. Chachisvilis, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A.*, **102**, 1657 (1998).
50. M. Mosquera, M. C. R. Rodriguez, F. Rodriguez-Prieto, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 2766 (1997).
51. A. Mordzinski, K. H. Grellmann, *J. Phys. Chem.*, **90**, 5503 (1986).
52. W. Al-Soufi, K. H. Grellmann, *J. Phys. Chem.*, **95**, 10503 (1991).
53. H. Eisenberger, B. Nickel, A. A. Ruth, W. Al-Soufi, K. H. Grellmann, M. Novo, *J. Phys. Chem.*, **95**, 10509 (1991).
54. S. K. Tero-Kuboto, F. Akiyama, Shoji, Y. Ikegami, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 641 (1992).
55. S. Nagaoka, A. Itoh, K. Mukai, E. Hashimoto, N. Hiroto, *Chem. Phys. Lett.*, **192**, 532 (1992).
56. T. E. Elsaesser, B. Schmetzer, M. Lipp, R. J. Bäuerle, *Chem. Phys. Lett.*, **148**, 112 (1988).
57. H. Nakamura, M. Terazima, *J. Phys. Chem.*, **97**, 8952 (1993).
58. A. Mordzinski, K. H. Grellmann, *13 Intern. Conf. Photochem. Budapest*, 1987.
59. M. Mosquera, J. C. Penedo, M. C. R. Rodriguez, F. Rodriguez-Prieto, *J. Phys. Chem.*, **100**, 5398 (1996).
60. K. A. Lyssenko, A. O. Borissova, A. S. Burlov, I. S. Vasilchenko, A. D. Garnovskii,

- V. I. Minkin, M. Yu. Antipin, *Mendeleev Commun.*, **17**, 164 (2007).
61. Y. Elerman, M. Kabak, *Acta Cryst.*, **C53**, 372 (1997).
 62. Д. Г. Голованов, А. О. Токарева, А. И. Ураев, Ю. И. Рябухин, А. И. Пыщев, Т. В. Ковалева, М. Ю. Антипин, К. А. Лысенко, *Изв. АН, Сер. хим.*, 396 (2006).
 63. К. А. Лысенко, М. Ю. Антипин, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1 (2006).
 64. Е. В. Сенникова, И. Г. Бородкина, А. С. Анцышкіна, Г. Г. Садиков, А. В. Бичеров, О. Ю. Коршунов, Г. С. Бородин, М. С. Коробов, В. С. Сергиенко, Н. Н. Харабаев, А. Д. Гарновский, *Журн. неорган. хим.*, **51**, 1646 (2006).
 65. V. I. Minkin, *Pure Appl. Chem.*, **71**, 1919 (1999).
 66. Ж. В. Брень, В. А. Брень, Б. Я. Симкин, В. И. Минкин, *ЖОрХ*, **13**, 1723 (1977).
 67. Л. Л. Попова, Ж. В. Брень, В. А. Брень, В. И. Минкин, *ХГС*, 309 (1981). [*Chem. Heterocycl. Chem.*, **17**, 217 (1981)].
 68. P. F. Barbara, P. K. Walsh, *J. Phys. Chem.*, **93**, 29 (1989).
 69. Е. П. Олехнович, И. В. Коробка, Г. С. Бородин, Н. И. Макарова, М. И. Княжанский, *ЖОрХ*, **32**, 1093 (1996).
 70. А. Н. Чехлов, *Журн. структ. химии*, **46**, 388 (2005).
 71. M. S. Silva, N. Jagerovic, J. Elguero, *Tetrahedron*, **53**, 11936 (1997).
 72. Н. И. Макарова, А. В. Метелица, С. О. Безуглый, Ю. А. Саяпин, В. Н. Комиссаров, А. Г. Стариков, М. С. Коробов, Г. С. Бородин, З. Г. Старикова, Ю. М. Антипин, В. И. Минкин, *Изв. АН, Сер. хим.*, 467 (2006).
 73. Ю. А. Саяпин, Дис. канд. хим. наук, Ростов-на-Дону, 2006.
 74. А. С. Бурлов, Л. И. Кузнецова, Н. В. Волбушко, О. Ю. Коршунов, А. Д. Гарновский, *ЖОХ*, **68**, 496 (1998).
 75. А. Д. Гарновский, И. С. Васильченко, Д. А. Гарновский, *Современные аспекты синтеза металлокомплексов. Лиганды и методы*, Ростов-на-Дону: Изд. ЛаПО, 2002, с. 354.
 76. J. Castro, S. Cabaleiro, P. Perez-Lourido, J. Romero, J. A. Garcia-Vazquez, A. Sousa, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **628**, 1210 (2002).
 77. А. Д. Гарновский, Т. А. Юсман, Б. М. Красовицкий, О. А. Осипов, Н. Ф. Левченко, Б. М. Болотин, Л. М. Афанасиади, Н. И. Чернова, В. А. Алексеенко, *ЖОХ*, **46**, 2706 (1976).
 78. J. Castro, S. Cabaleiro, P. Perez-Lourido, J. Romero, J. Garsia-Vazquez, A. Sousa, *Polyhedron*, **20**, 2329 (2001).
 79. A. Decken, R. A. Gossge, P. N. Yadav, *Can. J. Chem.*, **83**, 1185 (2005).
 80. Yi-P. Tong, B-H. Ye, *Acta Crystallogr., E.: Rep. Online.*, **60**, m1927 (2004).
 81. Yi-P. Tong, S-L. Zheng, X-M. Chen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3734 (2005).
 82. H-Yu Bu, Y.-J. Liu, Q.-F. Liu, J.-F. Jia, Yun Xi, J. Li, F. Zhang, *Acta Crystallogr., Sect. E.: Rep. Online.*, **61**, m1986 (2005).
 83. Yun Xi, J. Li, F. Zhang, *Acta Crystallogr., Sect. E.: Rep. Online.*, **61**, m1953 (2005).
 84. L. Benisvy, E. Bill, A. J. Blake, D. Collinson, E. S. Davies, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 258 (2006).
 85. J. Li, F-X. Zhang, Qi-Z. Shi, *Chin. J. Inorg. Chem.*, **18**, 643 (2002).
 86. M. Ito, A. Furuhashi, M. Shimoi, *Polyhedron*, **16**, 1889 (1997).
 87. T. Fekner, J. Gallucci, M. K. Chan, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 223 (2004).
 88. S. Biswas, K. Mitra, B. Adhikary, C. R. Lucas, *Transition Met. Chem.*, **30**, 586 (2005).
 89. H. Asada, M. Ozeki, M. Fujiwara, T. Matsushita, *Polyhedron*, **21**, 1139 (2002).
 90. C. G. Wahlgren, A. W. Addison, S. Burman, L. K. Thompson, F. Sinn, T. H. Rowe, *Inorg. Chim. Acta*, **166**, 59 (1989).
 91. Yi-O. Tong, S-L. Zheng, X-M. Chen, *Inorg. Chem.*, **44**, 4270 (2005).
 92. M. D. Godbole, A. C. G. Hotze, R. Hage, A. M. Mills, H. Kooijman, A. L. Spek, E. Bouwman, *Inorg. Chem.*, **44**, 9253 (2005).
 93. T. E. Eyes, D. Leane, R. J. Forster, C. G. Coates, J. J. McGarvey, M. N. Nieuwenhuyzen, E. Figgemeier, J. Vos, *Inorg. Chem.*, **41**, 572 (2002).
 94. E. Shuter, H. R. Hoveyda, V. Karunaratne, S. J. Retting, C. Orvig, *Inorg. Chem.*, **35**, 368 (1996).
 95. J. Zhang, S. Gao, C.-M. Che, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 956 (2004).
 96. G. Mugesh, B. Singh, R. J. Butcher, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 669 (2001).
97. Yu. Peng, Z. Feng, Z. Li, Ya. Jiang, C.-H. Yeung, *J. Organomet. Chem.*, **619**, 204 (2001).

98. А. Д. Гарновский, Ю. И. Рябухин, В. Г. Коробкова, А. В. Хохлов, В. Н. Шейнкер, в кн.: *IV Всесоюз. совещ. по химии коорд. соед. Mn, Co и Ni*. Тбилиси, 1983, с. 54.
99. А. Д. Гарновский, Ю. И. Рябухин, А. С. Кужаров, *Коорд. хим.*, **10**, 1011 (1984).
100. Ю. И. Рябухин, Н. В. Шибаева, А. С. Кужаров, В. Г. Коробкова, А. В. Хохлов, А. Д. Гарновский, *Коорд. хим.*, **13**, 869 (1987).
101. Ю. И. Рябухин, А. В. Хохлов, И. Б. Дробина, В. Г. Залетов, А. Д. Гарновский, в кн.: *V Всесоюз. совещ. по химии неводн. растворов неорг. и компл. соед.*, Ростов-на-Дону, 1985, с. 268.
102. J. P. Maher, P. H. Rieger, P. Thornton, M. D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3353 (1992).
103. J. C. Jeffery, J. P. Maher, C. A. Otter, P. Thornton, M. D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 819 (1995).
104. D. A. Bardwell, J. C. Jeffery, M. D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3071 (1995).
105. C. A. Otter, D. A. Bardwell, S. M. Couchman, J. C. Jeffery, J. P. Maher, M. D. Ward, *Polyhedron*, **17**, 211 (1998).
106. D. A. Bardwell, D. Black, J. C. Jeffery, E. Schartz, M. D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 23021 (1995).
107. C. Thompson, S. R. Batten, J. C. Jeffery, L. H. Rees, M. D. Ward, *Aust. J. Chem.*, **50**, 109 (1997).
108. D. A. Bardwell, J. C. Jeffery, *Inorg. Chim. Acta*, **236**, 125 (1995).
109. G. Mugesh, B. Singh, R. J. Butcher, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1229 (1999).
110. G. Mugesh, B. Singh, *Inorg. Chem.*, **37**, 2663 (1998).
111. G. Mugesh, H. B. Singh, R. J. Butcher, *J. Organomet. Chem.*, **577**, 243 (1999).
112. А. Д. Гарновский, А. П. Садименко, О. А. Осипов, Г. В. Цинцадзе, *Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии*, Ростов-на-Дону: Изд-во. Рост. ун-та, 1986, с. 272.
113. R. G. Pearson, *Coord. Chem. Rev.*, **100**, 403 (1990).
114. Б. М. Красовицкий, Л. Ш. Афанасиади, *Моно- и бифлюорофоры*, Харьков, Институт монокристаллов, 2002, с. 444.
115. J. K. Dey, S. K. Dogra, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 3142 (1991).
116. M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 3027 (1978).
117. M. D. Cohen, S. Flavian, *J. Chem. Soc. (B)*, 317 (1967).
118. M. D. Cohen, S. Flavian, *J. Chem. Soc. (B)*, 321 (1967).
119. K. Tanaka, M. Deguchi, S. Yamaguchi, K. Yamada, S. Iwata, *J. Heterocycl. Chem.*, **38**, 131 (2001).
120. М. И. Княжанский, П. В. Гиляновский, О. А. Осипов, *ХТС*, 1455 (1977). [*Chem. Heterocycl. Contr.*, **13**, 1160 (1977)].
121. М. Б. Стрюков, А. Е. Любарская, М. И. Княжанский, *Журн. прикл. спект.*, **27**, 1055 (1977).
122. М. И. Княжанский, О. А. Осипов, В. И. Минкин, В. Н. Шейнкер, *Журн. физ. химии*, **2**, (1971).
123. R. S. Becker, C. Lenoble, A. Zein, *J. Phys. Chem.*, **91**, 3509 (1987).
124. R. S. Becker, C. Lenoble, A. Zein, *J. Phys. Chem.*, **91**, 3517 (1987).
125. T. S. Kim, T. Okubo, T. Mitani, *Chem. Mater.*, **15**, 4949 (2003).
126. G. Yu, S. Yin, Yu Liu, Z. Shuai, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 14816 (2003).
127. S. Wang, *Coord. Chem. Rev.*, **215**, 79 (2001).
128. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven (Eds.), Pergamon Press, Oxford, New York, Tokyo, 1996.
129. А. Д. Гарновский, А. П. Садименко, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **72**, 1 (1998).

Институт физической и органической химии
Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, 344090
e-mail: garn@ipoc.rsu.ru

Поступило 09.06.2007