

Посвящается академику РАН  
Николаю Серафимовичу Зефирову  
в честь его 70-летия

С. З. Вацадзе, В. Н. Нуриев, Н. В. Зык

СИНТЕЗ АЗОЛОВ С ДВУМЯ ПИРИДИНОВЫМИ  
ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ ПРИ АТОМАХ УГЛЕРОДА  
И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

(ОБЗОР)

Имеющиеся в литературе данные по синтезу азолов с двумя пиридиновыми заместителями систематизированы в зависимости от типа центрального пятичленного кольца. Рассмотрены области применения таких молекул как лигандов в координационной химии.

**Ключевые слова:** изоксазолы, имидазолы, оксадиазолы, пиразолы, пиридины, тиadiaзолы, тиазолы, триазолы.

Дизайн координационных полимеров с уникальными структурами и ценными прикладными свойствами представляет собой одну из наиболее бурно развивающихся областей современной химии и материаловедения [1, 2]. Большинство из применяемых *экзо*-дентатных лигандов относятся к классу бипиридинов с общей формулой  $Ru-X-Ru$ , где X – сопряженный дизамещенный фрагмент. Родоначальником лигандов такого типа является 4,4'-бипиридин (X отсутствует), давно и широко используемый в построении координационных полимеров [3]. Наиболее распространенные мостики X включают двойные и тройные связи углерод–углерод, азо- и иминогруппы, бензольные, пиридиновые, триазиновые, тетразиновые кольца или комбинации перечисленных фрагментов [4].

Одним из современных направлений в синтезе координационных полимеров является применение лигандов типа  $Ru-X-Ru$ , где X представляет собой *мета*- или *орто*-дизамещенный азол. Интерес к таким соединениям обусловлен, во-первых, их электронными свойствами, и, во-вторых, способностью пиридинового атома азота азольного цикла к координации с ионом металла. Последнее обстоятельство значительно расширяет возможности лигандов при координации, что приводит к расширению круга прикладных свойств комплексов. На данный момент изучены координационные свойства немногочисленной группы дипиридилазолов. Важно подчеркнуть, что какая-либо систематизация данных по дизайну и синтезу таких соединений на данный момент отсутствует. С учетом вышесказанного, нам представлялось важным и актуальным осветить вопросы синтеза дипиридилазолов для систем, которые находят применение в координационной химии.

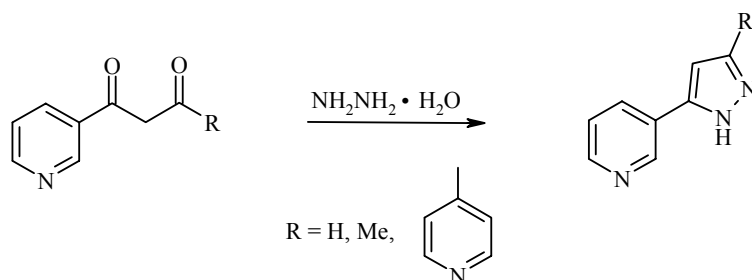
Следует отметить, что в этой работе мы ограничились рассмотрением синтеза и координационных свойств азолов, содержащих не менее одного атома азота пиридинового типа. Следовательно, мы не рассматриваем донорные пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом. Вторым ограничением является то, что мы решили рассмотреть только азолы, замещенные пиридиновыми группами по атомам углерода, поэтому тетразолы не входят в круг изучаемых соединений.

Обзор разделен по типам центральных пятичленных гетероциклов. В каждом из разделов рассмотрены синтетические аспекты и вопросы применения конкретных лигандов в координационной химии.

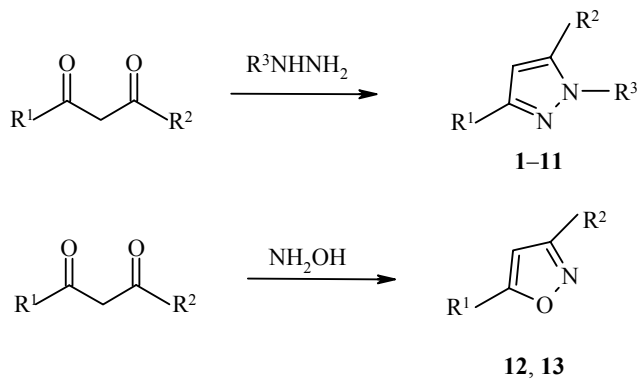
В данном обзоре для наименования гетероциклов мы используем названия "пиридилазолы" для того, чтобы акцентировать внимание читателя на центральном цикле изучаемых молекул.

## 1. Пиразолы

Впервые 3,5-ди(2-пиридил)пиразол был получен при взаимодействии 1,3-ди(2-пиридил)пропан-1,3-диона с гидразингидратом [5]. С использованием аналогичного подхода была синтезирована серия моно- и ди(4-пиридил)замещенных пиразолов [6]. В качестве предшественников использовались 1,3-дикетоны и кетоальдегиды, полученные конденсацией по Кляйзену, выходы продуктов, к сожалению, не указаны.



Большой объем исследовательских работ был проделан авторами [7, 8], синтезировавшими ряд симметричных и несимметричных 3,5-дипиридилзамещенных пиразолов, а также несколько 3,5-дипиридилзамещенных изоксазолов (табл. 1).



## Пиразолы и изоксазолы, полученные в [7, 8]

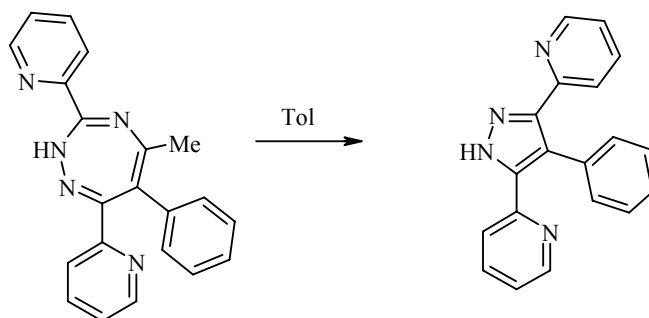
Соединение*	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Выход, %	Соединение*	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Выход, %
<b>1</b>	2-Пиридил	2-Пиридил	81	<b>8</b>	2-Пиридил	3-Пиридил	24
<b>2</b>	3-Пиридил	3-Пиридил	89	<b>9</b>	2-Пиридил	4-Пиридил	17
<b>3</b>	4-Пиридил	4-Пиридил	90	<b>10</b>	3-Пиридил	3-Пиридил	27
<b>4</b>	2-Пиридил	3-Пиридил	63	<b>11</b>	4-Пиридил	4-Пиридил	47
<b>5</b>	2-Пиридил	4-Пиридил	72	<b>12</b>	2-Пиридил	2-Пиридил	28
<b>6</b>	3-Пиридил	4-Пиридил	81	<b>13</b>	3-Пиридил	3-Пиридил	41
<b>7</b>	2-Пиридил	2-Пиридил	40				

\* **1–6** R<sup>3</sup> = H, **7–11** R<sup>3</sup> = Ph.

Исходными веществами служили 1,3-дипиридилпропандионы. Структура всех соединений однозначно доказано, выходы являются препаративно пригодными. Интересно, что авторы получили ряд N-фенилзамещенных пиразолов. Во всех случаях получения изоксазолов выделяли единственный изомер, правда, иногда с очень небольшим выходом. Структура соединений **7–11** дополнительно подтверждено данными 2D-COSY <sup>1</sup>H–<sup>1</sup>H экспериментов.

Взаимодействие гидразингидрата с 1,3-дикетонами также является методом синтеза симметричных гомологов соединения **1**, содержащих метильные группы в обоих пиридиновых заместителях [9, 10].

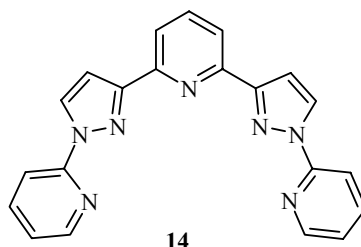
В работе [11] нагреванием показанного на схеме триазепина был получен триарилзамещенный пиразол с 2-пиридиновыми группами в положениях 1 и 3, однако, механизм реакции и состав продуктов элиминирования подробно не рассматривались. Безусловно, такой метод неприменим для получения широкого круга продуктов.



В координационной химии нашли применение исключительно 2,2-дипиридилпиразолы и их аналоги. Так, соединение **1** и его диметильные гомологи использовались в синтезе биядерных комплексов на основе Fe(II) [12], которые представляют интерес с точки зрения магнитных свойств и понимания природы явления *spin-crossover*. Наиболее широко такие бисбидентатные лиганды применяются в синтезе моно- [13, 14] и биядерных комплексов Ru(II) [14, 15], которые интересны как объекты для изучения явления внутримолекулярного переноса энергии.

В работе [15] было обнаружено, что лиганд, находящийся в биядерном комплексе рутения, способен вступать в реакцию нитрования с тетрафторборатом нитрозония с выходом 62%. Замещение происходит в 4-м положении координированного пиразольного цикла.

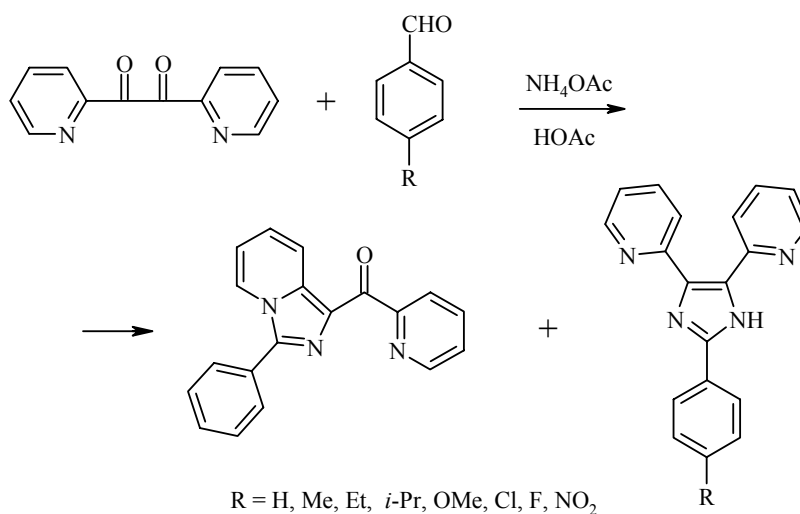
Интересным полидентатным аналогом соединения **1** является лиганд **14**, полученный арилированием дианиона 2,6-ди(3-пиразолил)пиридина [16].



Соединение **14** в комплексообразовании с ионом Cu(II) участвует как бисбидентатный лиганд, использующий для связи с ионами металлов атомы азота пиразолов и терминальных пиридинов [16]. В случае комплекса с Co(II) соединение **14** представляет собой тридентатный лиганд, который связывается с металлом за счет атомов азота пиразолов и центрального пиридинового цикла [17].

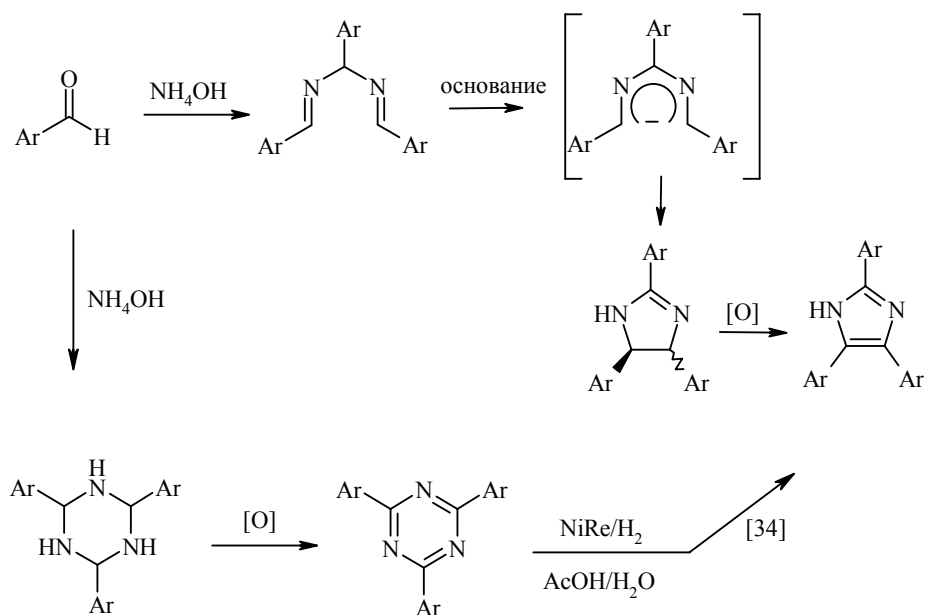
## 2. Имидазолы и триазолы

Одним из наиболее удобных способов синтеза 2,4,5-дизамещенных имидазолов является реакция между 1,2-дикетонами и альдегидами. Однако, в случае производных имидазола с пиридиновыми заместителями применение этого способа ограничено доступностью соответствующих дикетонов. Так, в литературе описано только получение 4,5-ди(2-пиридил)имидазолов из коммерчески доступного 2,2'-пиридила [18]. При этом имидазолы получаются в смеси с соответствующими имидазо[1,5-*a*]-пиридинами:



Получение 2,4-дипиридилимидазолов описано в патенте [19]. Этот метод основан на реакции ацетилпиридинов с амидинами пиридинкарбоновых кислот.

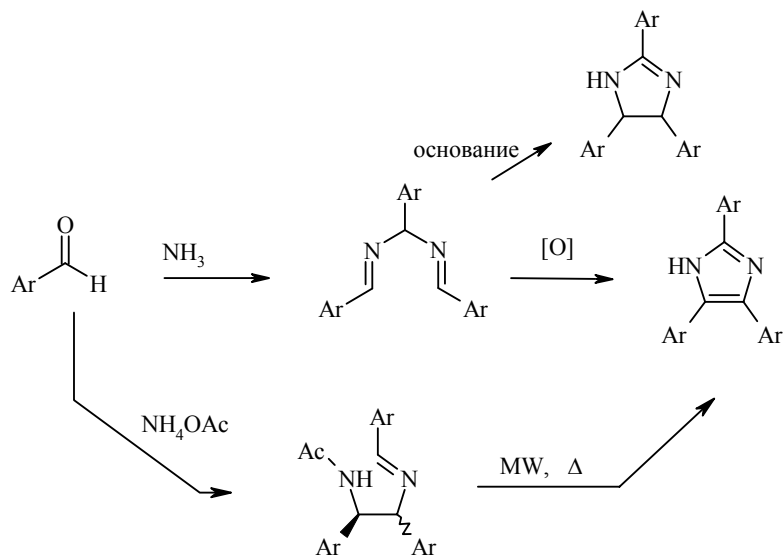
Способом получения 2,4,5-*сим*-тризамещенных имидазолов является взаимодействие ароматических или гетероароматических альдегидов с амиаком [20]. Нагревание промежуточно полученного имидазолина с окислителем в диметилсульфоксиде приводит к образованию имидазола.



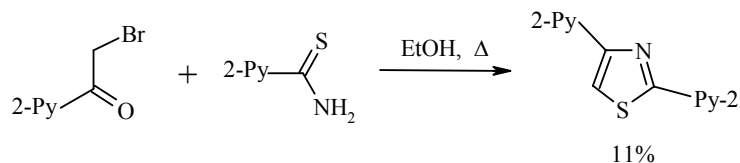
В качестве побочного продукта иногда образуется *сим*-1,3,5-триазин. Показанный метод представляется очень удобным, но носит узконаправленный характер относительно структуры продукта. Тем не менее стоит отметить, что именно таким образом был получен 2,4,5-трис(2-пиридил)имидазол. Интересно, что соответствующий ароматический 2,4,6-*сим*-триазин при гидрировании на никеле Ренея с отличным выходом образует тот же триспиридилимидазол [21].

Трис(3-пиридил)- и трис(4-пиридил)имидазолы были впервые получены термолизом соответствующих альдазинов [22].

Оригинальные и доступные методики синтеза имидазолов предложены Н. С. Зефириным с сотр. [23, 24]. В указанных работах помимо синтеза обсуждаются вопросы селективности получения производных в зависимости от ряда факторов.

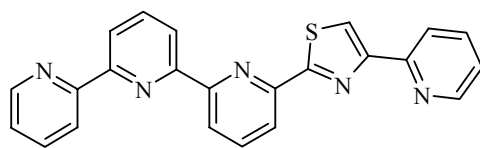


Циклоконденсацией тиамида пиколиновой кислоты и  $\alpha$ -бромкетона в работе [25] сравнительно просто, но с невысоким выходом, был впервые получен 2,4-ди(2-пиридил)тиазол. Однако авторы не смогли строго доказать отсутствие изомерного 2,5-ди(2-пиридил)производного.

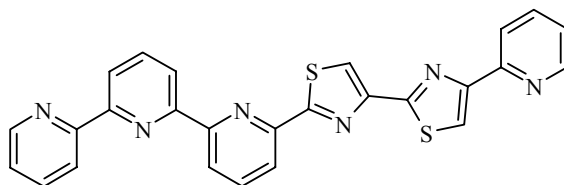


Это соединение, а также его аналоги активно используются в координационной химии, начиная с 1964 г., когда был описан синтез и магнитные свойства хелатных моноядерных комплексов с хлоридами и перхлоратами Fe(II), Co(II), Ni(II) и Cu(II) [26]. Те же авторы описали получение моно- и биядерных комплексов Fe(II) [27]. В 70-е гг. биядерные комплексы 2,4-ди(2-пиридил)тиазола с Fe(II) изучались как модели, способные к проявлению феномена *spin-crossover* [28]. Этот лиганд также привлекает внимание специалистов в области изучения люминесцентных свойств лантанидов [29].

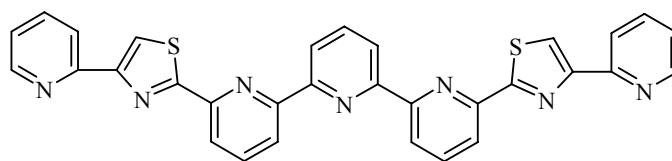
В последние годы активно исследуются полидентатные лиганды, способные при взаимодействии с ионами металлов образовывать так называемые "геликаты". Одним из видов подобных лигандов являются структурные аналоги 2,4-ди(2-пиридил)тиазола, например соединения **15–17** [30, 31]. Эти полидентатные лиганды при взаимодействии с ионами Cu(II) и Cd(II) действительно образуют геликатные продукты.



15



16



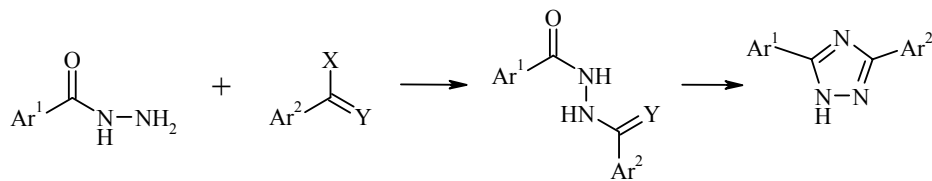
17

### 3. Триазолы, оксадиазолы и тиадиазолы

Пятичленные гетероциклы, содержащие три гетероатома, могут существовать в виде нескольких изомеров. В случае триазолов возможны 1,2,3- и 1,2,4-изомеры. 1,2,3-Триазолы содержат трехгетероатомный фрагмент, в котором сразу угадывается биполярный фрагмент азидной группы. Тем не менее, нам не удалось найти в литературе данных о получении 1,2,3-триазолов, содержащих два пиридиновых заместителя.

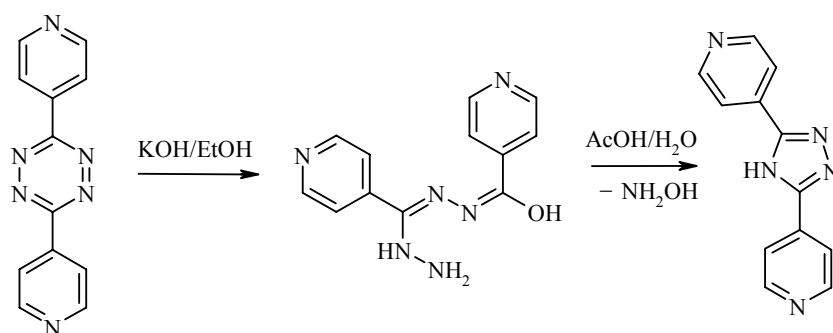
1,2,4-Триазолы с пиридиновыми заместителями, напротив, являются давно известными соединениями и широко применяются в координационной химии. Первым синтезированным представителем этой группы соединений был 3,5-ди(4-пиридил)-1,2,4-триазол, полученный при дезаминировании 4-амино-3,5-ди(4-пиридил)-1,2,4-триазола. Последний был выделен как побочный продукт реакции изоникотиновой кислоты с гидразингидратом [32, 33].

3,5-Диарил-1,2,4-триазолы получают циклизацией  $N^2$ -ароиламидразонов. Метод получения таких линейных производных чрезвычайно прост: гидразид кислоты [34] вводят в реакцию с амидом, тиамидом, алкилимидатом или имидоилхлоридом. Таким способом был синтезирован целый ряд дипиридилтриазолов, в качестве "электрофильного" компонента использовали метилимидат [26]. К сожалению, авторы не приводят никаких корреляций между типом пиридинового кольца и выходом триазола.

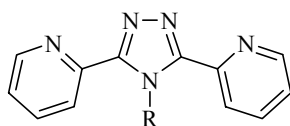


X, Y = NH<sub>2</sub>, O; NH<sub>2</sub>, S; OCH<sub>3</sub>, NH; Hal, NH

Альтернативный метод получения 3,5-ди(4-пиридил)-1,2,4-триазола был предложен в работах [35, 36]: легкодоступный 3,6-ди(4-пиридил)-1,2,4,5-тетразен сначала обрабатывают основанием, а затем кислотой. Первоначально происходит нуклеофильное раскрытие кольца и затем быстрая рециклизация с отщеплением гидроксиламина.



Применение дипиридил-1,2,4-триазолов в координационной химии ограничивается использованием 2,2'-изомеров, при этом на данный момент синтезировано более трех десятков комплексов. Данное направление подробно освещено в недавних обзорах [37, 38], поэтому здесь мы только приведем сведения о применяемых лигандах (табл. 2).



Т а б л и ц а 2

**3,5-Ди(2-пиридил)-4-замещенные-1,2,4-триазолы, используемые в синтезе координационных соединений**

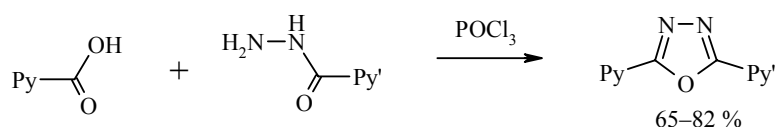
R	Предшественник	Литература
H	Биспиридиноилгидразин	[36]
NH <sub>2</sub>	2-Пиридинкарбонитрил	[40]
OH	3,5-Ди(2-пиридил)-1,2,4-триазол	[41]
2-Пиридил	5-(2-Пиридил)тетразол	[42]
1-Пирролил	3,5-Ди(2-пиридил)-4-амино-1,2,4-триазол	[43]
4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	5-(2-Пиридил)тетразол	[44]



Для оксадиазолов, наряду с 1,2,3- и 1,2,4-изомерами, возможно наличие еще двух изомеров – 1,2,5- и 1,3,4-оксадиазолов. В литературе описаны дипиридиновые производные только двух последних изомеров.

Один из первых методов синтеза 2,5-ди(3-пиридил)-1,3,4-оксадиазола заключался в нагревании 1,2-диникотиноилгидразида с хлороксидом фосфора с последующей обработкой льдом и гидроксиламином, выход 23% [45]. Аналогично был получен 4,4'-изомер, но в данном случае циклизацию проводили в концентрированной серной кислоте [35].

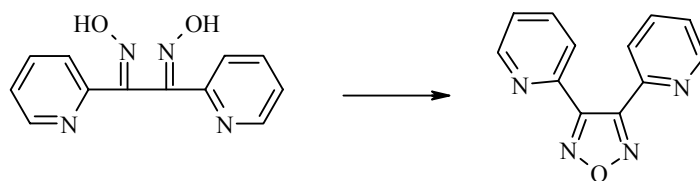
Еще один способ синтеза 1,3,4-оксадиазола – генерирование диацилгидразида *in situ*. Таким образом были получены изомерные 2,5-дипиридил-1,3,4-оксадиазолы [46, 47]. Природа заместителей в исходных соединениях практически не отражается на выходах продуктов.



Современный вариант данного подхода, применимый для синтеза всех симметричных дипиридил-1,3,4-оксадиазолов, использует ароматические кислоты, дигидрохлорид гидразида и смесь ортофосфорной кислоты с оксидом и оксохлоридом фосфора [48]. Теми же авторами для получения дипиридил-1,3,4-оксадиазолов предложено использовать микроволновое облучение [49].

Уже упомянутый выше 3,6-ди(2-пиридил)тетразен при окислении нитритом натрия в кислой среде образует 3,5-ди(2-пиридил)-1,3,4-оксадиазол [36].

3,4-Ди(2-пиридил)-1,2,5-оксадиазол до недавнего времени не был известен. Синтез этого единственного на настоящий момент 1,2,5-оксадиазола с пиридиновыми заместителями опубликован в 2002 г. [50]. Получение этого соединения основано на хорошо известной реакции циклоконденсации 1,2-диоксимов:



Как и в случае имидазолов, развитие этого способа синтеза 1,2,5-оксадиазолов с другим набором пиридиновых заместителей тормозится отсутствием удобных методов синтеза 1,2-дипиридил-1,2-дионосов.

В отличие от триазолов, координационная химия оксадиазолов в основном включает использование *экзо*-дентатных 3- и 4-пиридиновых лигандов. Бурный всплеск исследований комплексов оксадиазолов произошел в

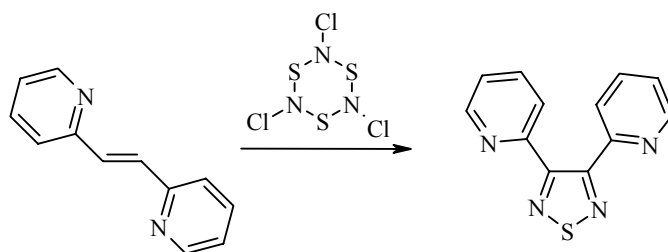
начале этого тысячелетия. Это обусловлено совпадением подъема инте-

реса к координационным полимерам, с одной стороны, и развитием удобных методов синтеза соответствующих лигандов, с другой. Немаловажную роль играет также тот факт, что большинство "классических" (простых с точки зрения синтеза) лигандов уже достаточно глубоко изучено.

Принимая во внимание ограниченный объем публикации, мы приведем лишь последние примеры использования экзо-дентатных дипиридил-оксадиазолов в синтезе координационных полимеров, сеток и трехмерных структур. В настоящее время получены соединения на основе Co(II) [51], Cu(II), Cd(II) [52], Ag(I) [53], Mn(II) [54], Zn(II) [55].

Как и для оксадиазолов, для тиadiaзолов с пиридиновыми заместителями известны только 1,3,4- и 1,2,5-изомеры. Впервые симметричные дипиридил-1,3,4-тиadiaзолы (2,2'-, 3,3'- и 4,4'-изомеры) были получены нагреванием соответствующих бисгидразидов с P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> в присутствии третичных аминов [56]. 2,5-Ди(2-пиридил)-1,3,4-тиadiaзол был также получен по реакции тиоамида пиколиновой кислоты с гидразидом пиколиновой кислоты [36].

Единственный найденный в литературе пример дипиридил-1,2,5-тиadiaзола приведен в уже цитированной статье [50]. Авторы получили 3,4-ди(2-пиридил)-1,2,5-тиadiaзол по реакции 1,2-ди(2-пиридил)этилена с S<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>:



Координационная химия дипиридилтиadiaзолов пока исследуется не так активно, как аналогичное направление в области оксадиазолов. Тем не менее, существуют данные о получении мооядерных хелатных комплексов 2,5-ди(2-пиридил)-1,3,4-тиadiaзола с солями Co(II), Ni(II), Cu(II) [57]. В последнее время появились также работы, посвященные синтезу полимерных комплексов 2,5-ди(4-пиридил)-1,3,4-тиadiaзола с Co(II), Cu(II), Cd(II) [51, 52].

На основании представленного выше материала можно сделать следующие выводы о современном состоянии органической и координационной химии дипиридилазолов.

1. Данная область химии находится в состоянии подъема и развития, является актуальной как с точки зрения вопросов органического и неорганического синтеза, так и с точки зрения применения координационных полимеров в материаловедении.

2. Несмотря на большие достижения в области синтеза, многие группы дипиридилазолов или не получены, или являются малодоступными соеди-

нениями. Прежде всего, это относится к несимметричным производным, как по месту замещения в азольном кольце, так и по комбинации различных пиридиновых заместителей.

3. Будущее химии дипиридилазолов связано со все более возрастающим их применением в качестве экзо-дентатных лигандов. А это, в свою очередь, диктует необходимость активного изучения прикладных свойств координационных полимеров.

4. В данной работе мы не стремились рассмотреть все области химии дипиридилазолов. В частности, следует упомянуть незначительное количество теоретических и расчетных работ. В этом направлении, безусловно, необходимо двигаться, так как обоснованное применение того или иного лиганда требует значительного теоретического осмысления.

*Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку работы (грант № 03-03-32401).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 2334 (2004).
2. C. Janiak, *Dalton Trans.*, 2071 (2003).
3. A. J. Blake, N. R. Champness, M. Crew, S. Parsons, *New J. Chem.*, **23**, 13 (1999).
4. A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, W.-S. Li, M. A. Wittersby, M. Schroeder, *Coord. Chem. Rev.*, **183**, 117 (1999).
5. R. Levine, J. K. Sneed, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5614 (1951).
6. L. Fabbri, *Farmaco Ed. Sci.*, **9**, 603 (1954).
7. M. Ferles, S. Kafka, A. Silkankova, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **46**, 1167 (1981).
8. M. Ferles, R. Liboska, P. Trska, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **55**, 1228 (1990).
9. G. Black, E. Depp, B. V. Corson, *J. Org. Chem.*, **14**, 14 (1949).
10. V. J. Catalano, T. J. Craig, *Inorg. Chem.*, **42**, 321 (2003).
11. D. Anderson, A. Hassner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 45 (1974).
12. K. Nakano, N. Suemura, K. Yoneda, S. Kawata, S. Kaizaki, *Dalton Trans.*, 740 (2005).
13. C. Sens, M. Rodri'guez, I. Romero, A. Llobet, T. Parella, B. P. Sullivan, J. Benet-Buchholz, *Inorg. Chem.*, **42**, 2040 (2003).
14. V. J. Catalano, T. J. Craig, *Inorg. Chem.*, **42**, 321 (2003).
15. V. J. Catalano, T. J. Craig, *Polyhedron*, **19**, 475 (2000).
16. G. Dong, A. T. Baker, D. C. Craig, *Inorg. Chim. Acta*, **231**, 241 (1995).
17. G. Dong, J. P. Matthews, D. C. Craig, A. T. Baker, *Inorg. Chim. Acta*, **284**, 266 (1999).
18. J. Wang, R. Mason, D. VanDerveer, K. Feng, X. R. Bu, *J. Org. Chem.*, **68**, 5415 (2003).
19. B. Hart, R. Sibley, J. Dumas, D. Bierer, C. Zhang, PCT Int. Appl. WO 2003 027 096 A1, 2003 0403; *Chem. Abstr.*, **138**, 287675 (2003).
20. M. L. Larter, M. Philips, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 4785 (1998).
21. H. Vorbrueggen, Nepera Chemical Co., Inc., DE 3029376; *Chem. Abstr.*, **96**, 199695 (1982).
22. G. Saint-Ruf, N. P. Buu-Hoi, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **2**, 525 (1970).
23. М. В. Проскурнина, Н. А. Лозинская, С. Е. Ткаченко, Н. С. Зефилов, *ЖОрХ*, **38**, 1149 (2002).
24. Н. А. Лозинская, В. В. Цибезова, М. В. Проскурнина, Н. С. Зефилов, *Изв. АН, Сер. хим.*, **52**, 646 (2003).
25. R. Menasse, G. Klen, H. Erlenmeyer, *Helv. Chim. Acta*, **38**, 1289 (1955).
26. H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.*, **17**, 1366 (1964).
27. H. A. Goodwin, R. N. Sylva, *Aust. J. Chem.*, **21**, 2881 (1968).
28. E. Koenig, G. Ritter, H. A. Goodwin, *Chem. Phys.*, **1**, 17 (1973).
29. M. Latva, H. Takalo, V.-M. Mukkala, C. Matachescu, J. C. Rodriguez-Ubis, J. Kankare, *J. Lumin.*, **75**, 149 (1997).
30. C. R. Rice, C. J. Baylies, H. J. Clayton, J. C. Jeffery, R. L. Paul, M. D. Ward, *Inorg. Chim.*

- Acta*, **351**, 207 (2003).
31. C. R. Rice, C. J. Baylies, L. P. Harding, J. C. Jeffery, R. L. Paul, M. D. Ward, *Polyhedron*, **22**, 755 (2003).
  32. В. Г. Яшунский, Л. Н. Павлов, В. Г. Ермолаева, М. Н. Щукина, *Хим. наука и пром-сть*, **2**, 658 (1957).
  33. В. Г. Яшунский, Л. Н. Павлов, В. Г. Ермолаева, М. Н. Щукина, *Мед. пром. СССР*, **11**, 38 (1957).
  34. M. Antoine, S. Dupin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1364 (1962).
  35. D. Libman, R. Slack, *J. Chem. Soc.*, 2253 (1956).
  36. J. Geldard, F. Lions, *J. Org. Chem.*, **30**, 318 (1965).
  37. S. Fanni, T. E. Keyes, C. M. O'Connor, H. Hughes, R. Wang, J. G. Vos, *Coord. Chem. Rev.*, **208**, 77 (2000).
  38. U. Beckmann, S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.*, **245**, 17 (2003).
  39. M. H. Klingele, S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.*, **241**, 119 (2003).
  40. F. Dallacker, *Monatsh. Chem.*, **91**, 294 (1960).
  41. H. Burke, J. Gallagher, M. Indelli, J. Vos, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 846 (2002).
  42. M. Santus, *Acta Pol. Pharm.*, **33**, 577 (1976).
  43. S. Mandal, H. Clase, J. Bridson, S. Ray, *Inorg. Chim. Acta*, **209**, 1 (1993).
  44. W. Chen, Z. Wang, *Acta Crystallogr.*, **C54**, 851 (1998).
  45. А. П. Греков, Е. П. Несынов, *ЖОХ*, **30**, 3240 (1960).
  46. V. Pachamia, A. Parikh, *J. Ind. Chem. Soc.*, **65**, 357 (1988).
  47. V. Pachamia, A. Parikh, *J. Ind. Chem. Soc.*, **66**, 250 (1989).
  48. F. Bentiss, M. Lagrenee, *J. Heterocycl. Chem.*, **36**, 1029 (1999).
  49. B. Bentiss, M. Lagrenee, D. Barbry, *Synth. Comm.*, **31**, 935 (2001).
  50. C. Richardson, P. J. Steel, D. M. D'Alessandro, P. C. Junk, F. R. Keene, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2775 (2002).
  51. X.-M. Zhang, R.-Q. Fang, H.-S. Wu, *Cryst. Eng. Comm.*, **7**, 96 (2005).
  52. Z. Huang, H.-B. Song, M. Du, S.-T. Chen, X.-H. Bu, *Inorg. Chem.*, **43**, 931 (2004).
  53. Y.-B. Dong, J.-P. Ma, R.-Q. Huang, M. D. Smith, H.-C. zur Loye, *Inorg. Chem.*, **42**, 5699 (2003).
  54. Y.-Y. Fang, H. Liu, M. Du, Y.-M. Guo, X.-H. Bu, *J. Mol. Struct.*, **608**, 229 (2002).
  55. Y.-B. Dong, J.-Y. Cheng, H.-Y. Wang, R.-Q. Huang, B. Tang, M. D. Smith, H.-C. zur Loye, *Chem. Mat.*, **15**, 2593 (2003).
  56. CIBA Ltd., GB. Pat. 900815 19620711; *Chem. Abstr.*, **60**, 23908 (1962).
  57. F. Bentiss, M. Lagrenee, J. P. Wignacourt, E. M. Holt, *Polyhedron*, **21**, 403 (2002).

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова,  
Москва 119992, Россия  
e-mail: szv@org.chem.msu.ru

Поступило в редакцию 11.07.2005