

К. В. Щербаков, Я. В. Бургарт, М. И. Кодесс, В. И. Салютин*

СТРОЕНИЕ 4-ГИДРОКСИ-5,6,7,8-ТЕТРАФТОРКУМАРИНОВ

Методами РСА, ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{15}N спектроскопии изучено строение 4-гидрокси-5,6,7,8-тетрафторкумарина и его 3-замещённых производных. Установлено, что природа заместителя в положении 3 кумаринового цикла оказывает существенное влияние на его строение.

Ключевые слова: 4-гидрокси-5,6,7,8-тетрафторкумарин, кето-енольная таутомерия, имино-енаминная таутомерия.

Производные кумаринов (2*H*-хромен-2-онов) как синтетического, так и природного происхождения широко применяются в качестве флуоресцентных и люминесцентных маркеров, красителей, лекарственных средств и родентицидов [1]. Среди лекарственных препаратов наиболее широко представлены производные 4-гидроксикумарина, используемые в качестве антикоагулянтов непрямого действия. Эти вещества, являясь антагонистами витамина К, искусственно вызывают дефицит этого витамина благодаря сложному процессу блокирования синтеза факторов свёртывания в печени. Предполагается, что кето-енольные таутомерные превращения 4-гидроксикумаринового фрагмента отвечают за данную активность, при этом замещённый 4-гидроксикумарин в таутомерной форме хромен-2,4-диона взаимодействует с нуклеофильными центрами эпоксид-редуктазы витамина К, инактивируя данный фермент, промотирующий протромбиновый синтез. В связи с этим представляется важным изучение таутомерного строения соединений ряда 4-гидроксикумарина.

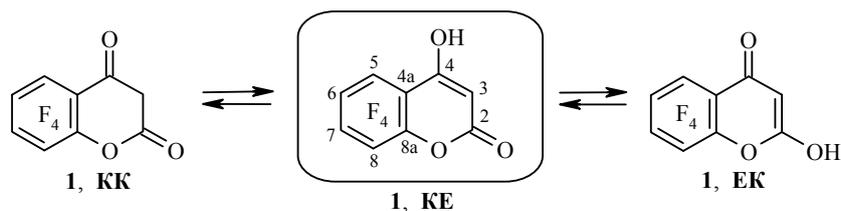
Особого внимания заслуживают 4-гидроксикумарины, содержащие в положении 3 функциональные группы, которые способны участвовать в кето-енольных превращениях. Эти соединения являются многофункциональными блок-синтонами в синтезе соединений других классов.

Ранее нами были синтезированы 4-гидрокси-5,6,7,8-тетрафторкумарин и его 3-замещённые производные [2]. Однако строение этих кумаринов мы не изучали. Для планирования синтеза на основе этих веществ и прогнозирования их реакционной способности существенными являются данные об их строении.

Целью данной работы является изучение строения 4-гидрокси-5,6,7,8-тетрафторкумарина (**1**) и его 3-ацетил- **2** и 3-ацетимидоилпроизводных **3** методами РСА, ИК и ЯМР спектроскопии.

Кумарин **1** представляет собой циклическое 1,3-дикарбонильное соединение, которое может существовать в трёх различных формах: дикетонной (**КК**), кето-енольной (**КЕ**) и енольно-кетонной (**ЕК**) или в их смеси из-за способности претерпевать кето-енольную таутомерию.

В ИК спектре кумарина **1**, записанном для твердого состояния, характеристичными являются полосы валентных колебаний лактонной ($\nu_{\text{C=O}}$ 1710 cm^{-1}) и гидроксильной (ν_{OH} 3100 cm^{-1}) групп, указывающие на принадлежность



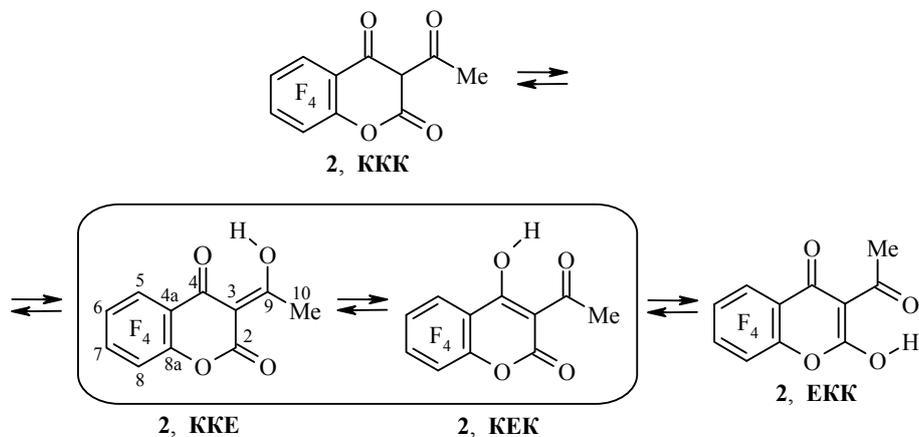
к таутомеру **КЕ**. В случае формы **ЕК** полоса кетогруппы наблюдалась бы в более низкочастотной области ($\nu_{\text{C=O}} \sim 1680 \text{ см}^{-1}$), а для таутомера **КК** присутствовали бы две высокочастотные полосы поглощения колебаний кетонной и лактонной групп и отсутствовала бы полоса колебаний гидроксильной группы.

В спектрах ЯМР ^1H и ^{19}F кумарина **1**, зарегистрированных в DMSO-d_6 , присутствует один набор сигналов, соответствующий одной из енольных форм **КЕ** или **ЕК**. Так, наблюдаемые в спектре ЯМР ^1H резонансные синглетные однопротонные сигналы метинового (5.62 м. д.) и гидроксильного (12.93 м. д.) протонов не позволяют отдать предпочтение ни одной из енольных форм.

Более информативным оказался спектр ЯМР ^{13}C , в котором характеристичными являются сигналы атомов углерода С-2 и С-4, непосредственно участвующие в кето-енольных превращениях. Наблюдаемые для этих ядер углерода значения химических сдвигов 159.2 (С-2) и 164.7 м. д. (С-4) (табл. 1) отвечают резонансному поглощению атомов углерода С-2 и С-4 формы **КЕ** [3]. Для таутомера **ЕК** должен был бы присутствовать сигнал кетонного атома углерода в области 170–190 м. д. Для сравнения мы зарегистрировали спектр ЯМР ^{13}C для 5,6,7,8-тетрафтор-4*H*-хромен-4-она, в котором сигнал кетонного атома углерода наблюдается при 173.4 м. д.

Следует отметить, что 4-гидроксикумарин, не содержащий атомы фтора, по данным спектроскопии ЯМР ^{13}C также существует в виде таутомера **КЕ** [4]. При этом химические сдвиги характеристичных ядер углерода С-2 и С-4 4-гидроксикумарина имеют примерно те же значения, что и для фторированного аналога 161.8 (С-2) и 165.5 м. д. (С-4) соответственно.

3-Ацетил-4-гидрокси-5,6,7,8-тетрафторкумарин (**2**) имеет в своём составе три неэквивалентных кетогруппы (при атомах углерода С-2, С-4 и С-9), способных участвовать в кето-енольных превращениях. В связи с этим кумарин **2** может существовать в четырёх таутомерных формах: трикетонной (**ККК**), дикето-енольной (**ККЕ**), кето-енольно-кетонной (**КЕК**) и енольно-дикетонной (**ЕКК**).



Т а б л и ц а 1

Спектры ЯМР ^{13}C кумаринов 1–3

Соединение	Растворитель	Химические сдвиги, δ , м. д. (J , Гц)										
		C-2	C-3	C-4	C-4a	C-5	C-6	C-7	C-8	C-8a	C-9	C-10
1	DMCO-d ₆	159.2	91.6	164.7	103.4– 103.5 (м)	143.1 (д. д. т, $J = 258.8$, $J = 11.8$, $J = 3.9$)	136.5 (д. м, $J = 245.8$)	142.0 (д. д. т, $J = 254.1$, $J = 13.6$, $J = 4.3$)	135.3 (д. д. д. д, $J = 247.7$, $J = 15.7$, $J = 10.6$, $J = 3.4$)	139.0	–	–
2	DMCO-d ₆	157.1	101.6	177.3	103.6	144.6 (д. д. т, $J = 263.3$, $J = 11.6$, $J = 4.3$)	136.6 (д. т, $J = 247.4$, $J = 14.5$)	144.1 (д. т. д, $J = 258.3$, $J = 13.2$, $J = 3.9$)	135.2 (д. д. д, $J = 249.8$, $J = 12.3$, $J = 4.2$)	139.3–139.6 м (неот.)	204.6	29.0
	CDCl ₃	157.2	101.1– 101.2 м (неот.)	177.8	103.0	145.5 (д. д. д. д, $J = 268.5$, $J = 11.8$, $J = 4.7$, $J = 3.8$)	137.6 (д. д. д. д, $J = 253.1$, $J = 15.7$, $J = 13.0$, $J = 1.5$)	145.4 (д. т. д, $J = 263.8$, $J = 13.3$, $J = 4.5$)	136.0 (д. д. д. д, $J = 255.4$, $J = 12.5$, $J = 5.5$, $J = 1.6$)	139.8 (д. к, $J = 10.4$, $J = 3.9$)	206.0 (д, $J \approx 1$)	29.5 (д, $J = 2.6$)
3	DMCO-d ₆	159.3	95.1	176.5	107.2	144.9 (д. д. д, $J = 261.6$, $J = 11.1$, $J = 4.0$)	136.1 (д. д. д, $J = 245.1$, $J = 15.2$, $J = 13.6$)	142.5 (д. т. д, $J = 254.8$ $J = 13.6$, $J = 4.4$)	134.9 (д. д. д, $J = 250.1$, $J = 12.7$, $J = 3.9$)	138.4 (д. т, $J = 12.6$, $J = 3.8$)	177.3	24.4

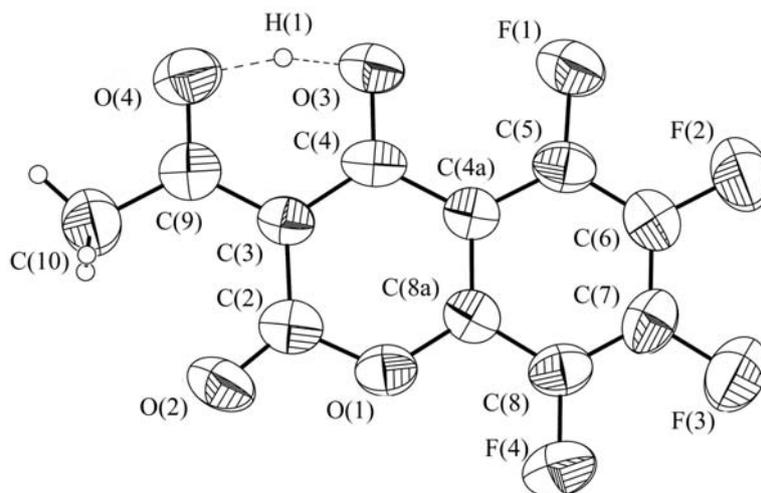


Рис. 1. Молекулярная структура соединения **2** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

РСА определено, что молекула соединения **2** в кристаллическом состоянии имеет практически плоское строение (рис. 1). Наибольшее отклонение от плоскости, проведённой через атомы хроменого остова, наблюдается для атомов углерода ацетильного фрагмента C(9) (0.149 Å) и C(10) (0.257 Å). Оказалось, что атом водорода H(1) кето-енольного фрагмента молекулы **2** делокализован между атомами кислорода O(3) и O(4), образуя "псевдоароматический" цикл. Длины связей O(3)–H(1) и O(4)–H(1) имеют близкие значения и равны 1.18(2) и 1.29(2) Å соответственно, расстояние O(3)···O(4) составляет 2.44(4) Å, угол O(3)–H(1)–O(4) равен 162(2)°. Близкое к симметричному расположение атома водорода сопровождается почти полным выравниванием длин связей кето-енольного фрагмента.

При исследовании подобных систем с короткими водородными связями методом РСА обнаружена большая разупорядоченность центрального атома водорода Н-связанного цикла, которая может быть вызвана присутствием в кристалле данного соединения обоих кето-енольных таутомеров. В результате наложения таутомеров в элементарной ячейке наблюдается выравнивание эффективных длин связей в кристалле.

Однако следует отметить, что по данным РСА нефторированный 3-ацетил-4-гидроксикумарин в кристаллическом состоянии существует в виде 3-ацетил-4-гидрокси-2*H*-хромен-2-она с внутримолекулярной водородной связью O(3)···O(4), равной 2.44(2) Å [5].

В кристаллической структуре фторсодержащего кумарина **2** обнаружены три типа сильных межмолекулярных взаимодействий. Так, за счёт образования укороченного межмолекулярного контакта между атомами гидроксильных групп (O(3)–H(1)···O(3') 2.69(2), O(3)···O(3') 2.972(2) Å) кето-енольных фрагментов двух соседних молекул соединения **2** связываются в димеры с *транс*-расположением гетероциклов (рис. 2).

Элементарная ячейка кристалла кумарина **2** образована четырьмя молекулами, связанными попарно за счёт межмолекулярного взаимодействия между атомом кислорода O(1) лактонного фрагмента пиранового цикла одной молекулы и карбонильным атомом кислорода O(2') второй молекулы (O(1)···O(2') 2.881(2) Å) (рис. 2), в результате чего эти гетероциклы также

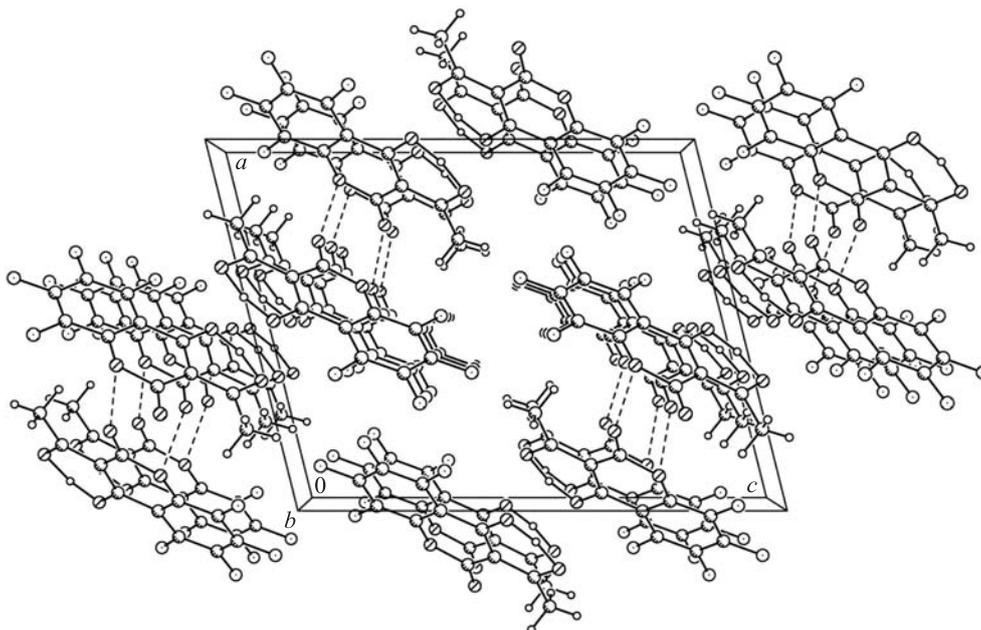


Рис. 2. Строение элементарной ячейки кристалла кумарина **2** по результатам РСА

находятся в *транс*-положении относительно друг друга. Угол между плоскостями циклов молекул, участвующих в контакте, составляет 69° (рис. 2). В молекулярной упаковке формируются слои из димеров, расположенных под углом 69° с межплоскостным расстоянием 3.020 \AA (рис. 3).

Анализ ИК спектра кумарина **2** в вазелиновом масле позволяет говорить о присутствии в молекуле лактонной карбонильной группы ($\nu_{\text{C=O}} 1700 \text{ см}^{-1}$) и енолизированного 1,3-дикарбонильного фрагмента ($\nu_{\text{C=O}_{\text{енол}}} 1650 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{OH}_{\text{енол}}} 2700 \text{ см}^{-1}$) [2].

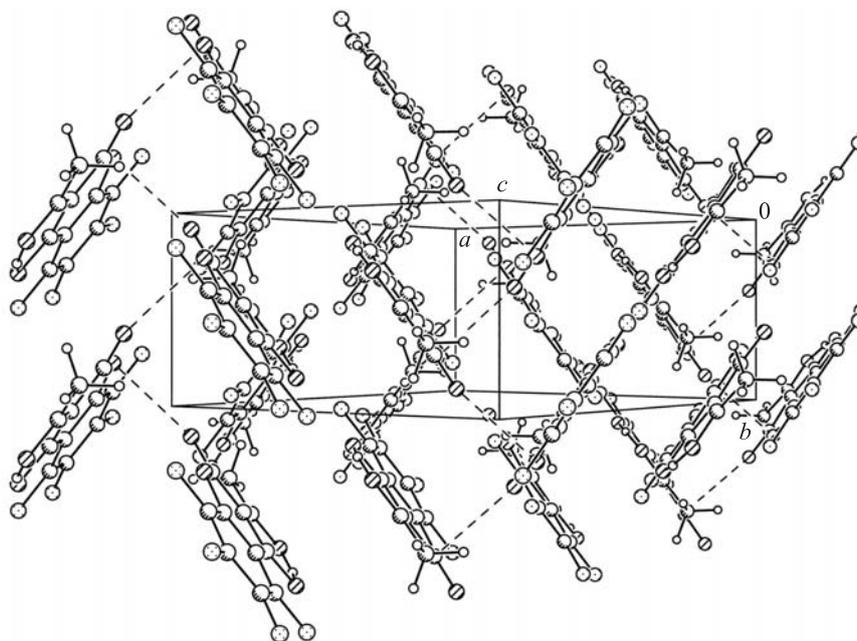


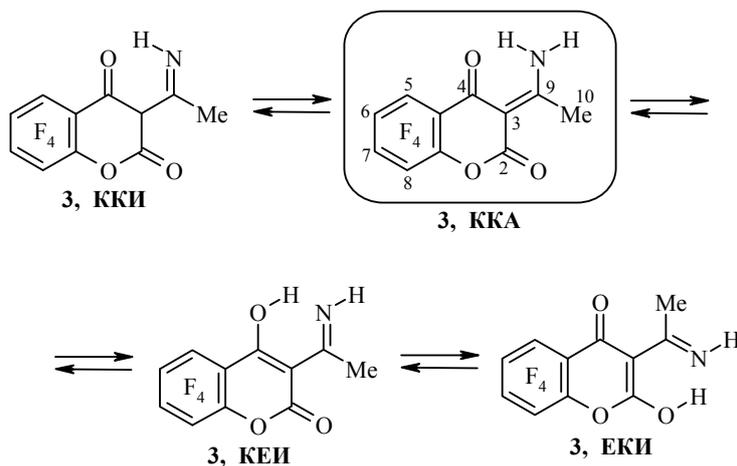
Рис. 3. Молекулярная упаковка кумарина **2** по результатам РСА

В спектрах ЯМР ^1H и ^{19}F кумарина **2**, зарегистрированных в CDCl_3 и DMCO-d_6 , отмечается один набор сигналов, который может соответствовать одной из енольных форм **ККЕ**, **КЕК** или **ЕКК**. Спектр ЯМР ^1H , зарегистрированный в CDCl_3 , отличается чётким сигналом енольного протона при 18.52 м. д., в то время как аналогичный сигнал в спектре, записанном в DMCO-d_6 , наблюдается в виде уширенного синглета при 13.50 м. д. Сигналы метильных протонов присутствуют примерно в одной области (2.80 в CDCl_3 и 2.67 м. д. в DMCO-d_6). Сделать выбор между енольными формами на основании этих данных не представляется возможным.

Для определения таутомерного строения кумарина **2** наиболее полезными оказались данные спектроскопии ЯМР ^{13}C . Так, присутствие в спектрах ЯМР ^{13}C , зарегистрированных в CDCl_3 и DMCO-d_6 , сигнала в области ~157 м. д., принадлежащего лактонному атому углерода, и сигнала атома углерода С-9 в области ~205 м. д., соответствующего карбонильному атому углерода ацетильного заместителя (табл. 1), позволяет предпочесть для кумарина **2** форму **КЕК**.

Для сравнения необходимо отметить, что нефторированный 3-ацетил-4-гидроксикумарин в твёрдом виде существует в эндоциклической енольной форме [6] и в растворах способен к енол-енольным превращениям, зависящим от свойств растворителя. В неполярных апротонных растворителях, таких как гексан и хлороформ, преобладающей является эндоциклическая енольная форма, а в полярных протонодонорных – метаноле и воде – преобладает экзоциклический енольный таутомер [7].

В составе 3-ацетимидаил-4-гидрокси-5,6,7,8-тетрафторкумарина (**3**) – три функциональные группы (при атомах углерода С-2, С-4 и С-9), способные участвовать в кето-енольных и имино-енаминных превращениях, которые могут реализоваться посредством четырёх таутомерных форм: дикето-иминной (**ККИ**), дикето-аминной (**ККА**), кето-енольно-иминной (**КЕИ**) и енольно-кето-иминной (**ЕКИ**).



По данным РСА, кумарин **3** в кристаллическом состоянии существует в виде кристаллосольвата 3-(1-аминоэтилиден)-5,6,7,8-тетрафтор-2*H*-хромен-2,4(3*H*)-диона (таутомер **ККА**) с молекулой DMCO , в котором реализуется внутримолекулярная водородная связь между карбонильным атомом кислорода $\text{O}(3)$ и атомом водорода $\text{H}(1b)$ аминогруппы (рис. 4).

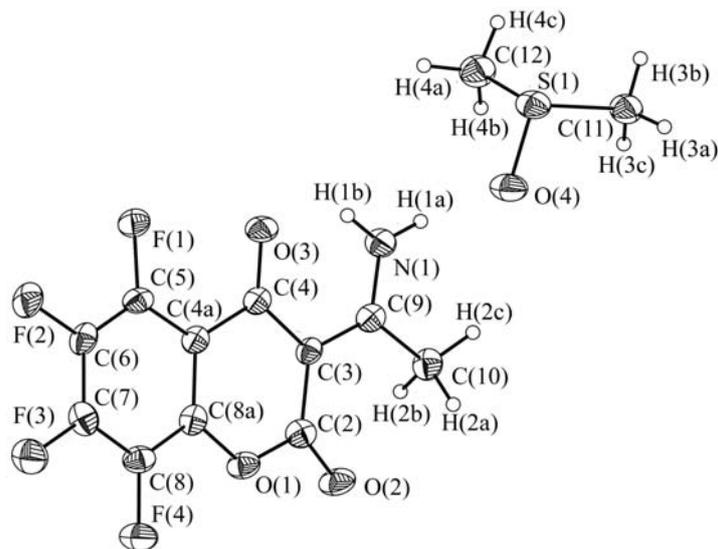


Рис. 4. Молекулярная структура кристаллосольвата **3** с ДМСО в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

Внутримолекулярное расстояние $O(3) \cdots H(1b)$ составляет $1.85(4)$ Å, углы $N(1)–H(1b)–O(3)$ и $C(4)–O(3)–H(1b)$ равны $140(3)$ и $100(1)^\circ$ соответственно. Второй атом водорода $H(1a)$ аминогруппы кумарина **3** связан межмолекулярной водородной связью с атомом кислорода молекулы ДМСО. Атом водорода находится на линии, связующей атомы азота и кислорода, расстояние $H(1a) \cdots O(4)$ составляет $1.88(3)$ Å, а угол $N(1)–H(1a)–O(4)$ равен $174(3)^\circ$. Молекула соединения **3** имеет практически плоское строение. Наибольшее отклонение от плоскости, проведённой через атомы хроменового скелета, имеет атом азота N-1 (0.122 Å).

Элементарная ячейка кристалла кумарина **3** образована двумя молекулами, расположенными антипараллельно одна над другой на расстоянии 3.470 Å. В результате в молекулярной упаковке формируются слои молекул по типу АВАВ за счёт π - π -взаимодействий. Внутри слоя молекулы кумарина **3** объединяются в димеры вследствие образования контактов метильной группы аминоэтилиденового фрагмента одной молекулы и карбонильной группы лактонного фрагмента другой молекулы ($H(2a) \cdots O(2')$ $2.63(3)$, $C(10) \cdots O(2')$ $3.127(4)$ Å) (рис. 5). Димеры стабилизируются молекулами ДМСО посредством образования коротких контактов $H(1a) \cdots O(4)$ $1.88(3)$, $H(2c) \cdots O(4)$ $2.61(3)$, $H(3b) \cdots O(3')$ $2.575(2)$, $H(4c) \cdots O(3')$ $2.695(2)$ Å и сильной межмолекулярной водородной связи $N(1) \cdots O(4)$ $2.779(3)$ Å.

В ИК спектре кумарина **3** характеристичными являются полосы валентных колебаний аминогруппы (3250 cm^{-1}), карбонильной группы лактонного фрагмента (1710 cm^{-1}) и связей $C=C$, $C=N$ (1610 и 1560 cm^{-1}) [2], что отвечает установленной РСА структуре кумарина **3** как 3-(1-аминоэтилиден)-5,6,7,8-тетрафтор-2H-хромен-2,4(3H)-диона.

В спектрах ЯМР ^1H кумарина **3**, записанных в CD_3CN и ДМСО- d_6 , присутствует один набор сигналов. Поскольку сигнал метинового протона при атоме углерода C-3 отсутствует, то можно исключить таутомер ККИ. В то же время в спектре наблюдаются трёхпротонный синглетный сигнал метильных протонов (2.65 в ДМСО- d_6 и 2.52 м. д. в CD_3CN) и два уширенных однопро-

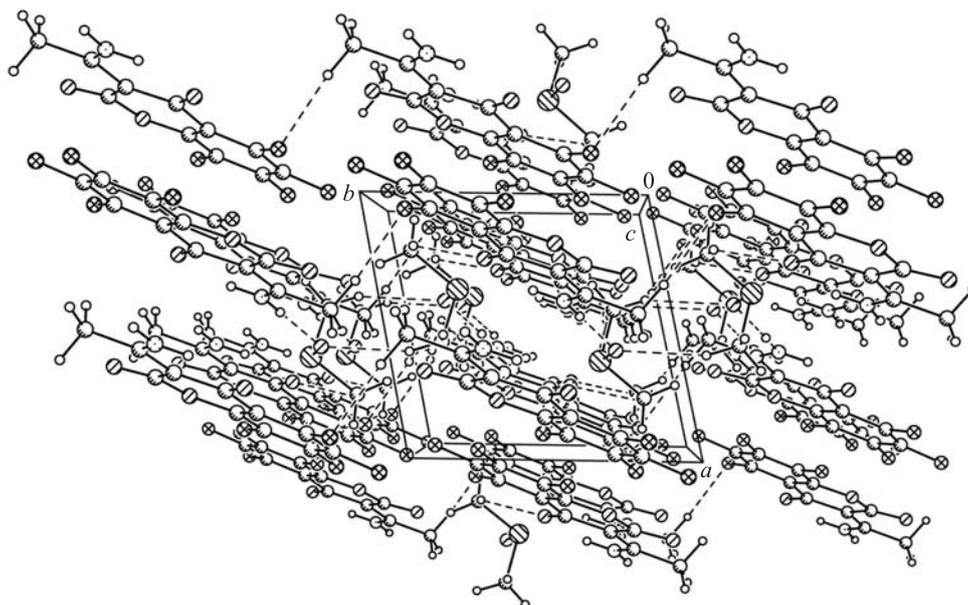


Рис. 5. Молекулярная упаковка кристаллосольвата **3** с ДМСО по результатам РСА

тонных синглетных сигнала (10.22 и 11.64 в ДМСО- d_6 , 8.21 и 12.21 м. д. в CD_3CN), которые могут быть отнесены как к протонам гидроксильной и иминной групп таутомеров **КЕИ** или **ЕКИ**, так и к магнитно-неэквивалентным протонам аминогруппы формы **ККА**. Неэквивалентность последних обусловлена участием одного из протонов в образовании ВВС, на что указывает присутствие его сигнала в области слабого поля. При регистрации спектра в ДМСО- d_6 наблюдается смещение второго протонного сигнала в более слабое поле, что объясняется его участием в образовании водородной связи с атомом кислорода растворителя.

Спектр ЯМР ^{13}C , зарегистрированный в ДМСО- d_6 , свидетельствует о наличии атома углерода лактонного фрагмента (159.3 м. д.), что сужает круг определяемых для кумарина **3** таутомерных форм до **КЕИ** и **ККА**. Сравнительный анализ спектров ЯМР ^{13}C в ДМСО- d_6 для кумаринов **2** и **3** показывает близость химических сдвигов атомов углерода С-4 (табл. 1), что позволяет предпочесть форму **ККА**.

Существование кумарина **3** в растворе ДМСО- d_6 в таутомерной форме **ККА** подтверждается также данными двумерного эксперимента ЯМР $^1H-^{15}N$ НМОС, в котором проявляются кросс-пики от обоих неэквивалентных протонов группы NH_2 на один атом азота с химическим сдвигом δ_N 149.5 м. д. (рис. 6).

Исходя из этого можно сделать вывод, что кумарин **3** как в твёрдом виде, так и в растворах существует в виде таутомера **ККА** с эндоциклической водородной связью.

По данным работы [8], нефторированный 3-ацетимидаил-4-гидроксикумарин в растворе ДМСО- d_6 существует в виде смеси таутомеров **КЕИ** и **ККА**, которые авторы определяют по двум однопротонным сигналам групп NH и OH при 9.99 и 10.32 м. д. Однако присутствие при этом в спектре ЯМР 1H одного трёхпротонного сигнала метильных протонов не может соответствовать двум таутомерным формам, а только одной из них. Приведённые авторами данные спектра ЯМР ^{13}C также содержат один набор сигналов,

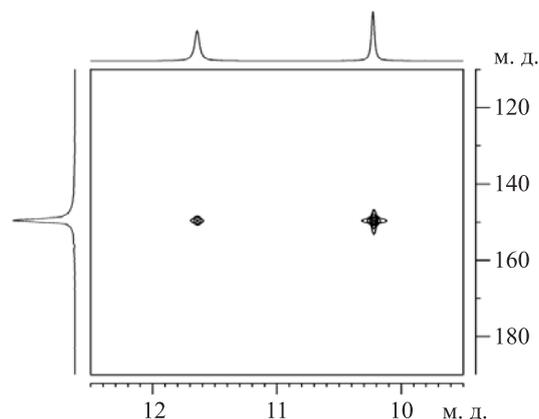


Рис. 6. 2D спектр ЯМР ^1H - ^{15}N HMQC (ДМСО- d_6) кумарина **3**

отвечающих одному из таутомеров, по-видимому, **ККА**, аналогично фторированному кумарину **3**.

Таким образом, мы нашли, что введение заместителей в положение 3 4-гидрокси-5,6,7,8-тетрафторкумарина оказывает влияние на его строение. Присутствие ацетимидаильного фрагмента в молекуле кумарина приводит к существованию его в виде 3-(1-аминоэтилиден)-5,6,7,8-тетрафтор-2*H*-хромен-2,4(3*H*)-диона с эндоциклической внутримолекулярной водородной связью, в то время как 3-ацетилзамещённый аналог существует в виде 3-ацетил-4-гидрокси-5,6,7,8-тетрафтор-2*H*-хромен-2-она с экзоциклической внутримолекулярной водородной связью. При этом лактонная карбонильная группа, определяющая кумариновую природу этих гетероциклов, остаётся неизменной.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{15}N зарегистрированы на спектрометрах Bruker DRX-400 (400 МГц для ядер ^1H , 100 МГц для ядер ^{13}C – соединения **1** и **2**) и Bruker Avance-500 (500, 125 и 50 МГц для ядер ^1H , ^{13}C и ^{15}N соответственно – соединение **3**). Химические сдвиги измерены относительно внутреннего стандарта ТМС для ядер ^1H и ^{13}C и внешнего – жидкого аммиака для ядер ^{15}N .

Т а б л и ц а 2

Основные кристаллографические параметры и характеристики уточнения структур соединений **2, 3**

Параметр	Соединение 2	Соединение 3
Пространственная группа	<i>P2(1)/n</i>	<i>P1</i>
Сингония	Моноклинная	Триклинная
<i>a</i> , Å	12.380(2)	7.8277(9)
<i>b</i> , Å	5.3656(11)	8.1708(12)
<i>c</i> , Å	15.705(2)	11.4743(15)
α , град.	90.00	90.051(11)
β , град.	103.923(13)	100.398(11)
γ , град.	90.00	101.690(11)
<i>V</i> , Å ³	1012.6(3)	706.32(16)
$d_{\text{выч}}$ / г·см ⁻³	1.811	1.661
Количество независимых отражений	2055	2738
R_1	0.0308	0.0471
wR_2	0.0536	0.1077

Кумарины 1–3 получены по описанным методикам, данные их спектра ЯМР ^{19}F идентичны описанным ранее [2].

4-Гидрокси-5,6,7,8-тетрафтор-2H-хромен-2-он (1). Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6), δ , м. д.: 5.62 (1H, с, CH); 12.93 (1H, уш. с, OH).

3-Ацетил-4-гидрокси-5,6,7,8-тетрафтор-2H-хромен-2-он (2). Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6), δ , м. д.: 2.67 (3H, с, CH_3); 13.50 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.80 (3H, с, CH_3); 18.52 (1H, с, OH).

3-(1-Аминоэтилиден)-5,6,7,8-тетрафтор-2H-хромен-2,4(3H)-дион (3). Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6), δ , м. д.: 2.65 (3H, с, CH_3); 10.22 (1H, с) и 11.64 (1H, с, NH_2). Спектр ЯМР ^1H (CD_3CN), δ , м. д.: 2.52 (3H, с, CH_3); 8.21 (1H, с) и 12.21 (1H, с, NH_2). Спектр ЯМР ^{15}N (DMCO-d_6), δ , м. д.: 149.5 (NH_2).

Рентгеноструктурное исследование соединений 2, 3. Монокристаллы кумаринов **2, 3** получены кристаллизацией из толуола. Рентгенодифракционный эксперимент проведён на дифрактометре Xcalibur 3 с CCD-детектором (графитовый монохроматор, $\lambda\text{MoK}\alpha$ -излучение 0.71073 Å, температура 110(2) и 295(2) К соответственно, φ -, ω -сканирование). Учёт поглощения проведён аналитически по модели мультифасеточного кристалла с использованием программы CrysAlis RED версии 1.171.29.9. Структура расшифрована прямым методом из разностных Фурье-синтезов. Позиции и температурные параметры неводородных атомов уточнены МНК в анизотропном полноматричном приближении. Основные кристаллографические параметры и характеристики уточнения структур соединений **2, 3** приведены в табл. 2. Полные кристаллографические параметры соединений **2, 3** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депоненты CCDC 904731 и CCDC 904732 соответственно).

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ (грант НШ-5505.2012.3), программы УрО РАН (№ 12-П-3-1030), программы РФФИ-Урал (№ 10-03-96017), Минобрнауки РФ (госконтракт 8430).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Г. А. Кузнецова, *Природные кумарины и фурукумарины*, Наука, Ленинград, 1967.
2. V. I. Saloutin, Z. E. Skryabina, I. T. Bazil', S. P. Kisil', *J. Fluor. Chem.*, **94**, 83 (1999).
3. Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Афвольтер, *Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных*, Мир, Москва, 2006, с. 144.
4. V. F. Traven, V. V. Negrebetsky, L. I. Vorobjeva, E. A. Carberry, *Can. J. Chem.*, **75**, 377 (1997).
5. К. А. Лысенко, М. Ю. Антипин, *Изв. АН, Сер. хим.*, 400 (2001).
6. В. Ф. Травень, А. В. Манаев, О. Б. Сафронова, Т. А. Чибисова, К. А. Лысенко, М. Ю. Антипин, *Журн. общ. химии*, **70**, 853 (2000).
7. В. Ф. Травень, О. Б. Сафронова, Л. И. Воробьева, Т. А. Чибисова, И. Н. Сенченя, *Журн. общ. химии*, **70**, 847 (2000).
8. E. Budzisz, B. K. Keppler, G. Giester, M. Wozniczka, A. Kufelnicki, B. Nawrot, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **22**, 4412 (2004).

*Институт органического синтеза
им. И. Я. Постовского УрО РАН,
ул. С. Ковалевской, 22 / Академическая, 20,
Екатеринбург 620041, Россия
e-mail: saloutin@ios.uran.ru*

Поступило 16.06.2011