

Синтез и термическое разложение полиядерных металламикроциклических соединений Ln(III)–Cu(II) на основе глицингидроксамовой кислоты

С. Г. Макаров,^{a@} Г. С. Забродина,^a А. В. Черкасов,^a П. Е. Плюснин,^{b,c}
А. В. Арапова,^a М. А. Каткова,^a С. Ю. Кетков^a

^aИнститут металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, 603950 Нижний Новгород, Россия

^bИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

^cНовосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

@E-mail: makarsg@mail.ru

Исследовано термическое разложение полиядерных металламикроциклических соединений $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4[15\text{MC}_{\text{CuGlyha}}-5]\text{Cl}_3$ ($\text{Ln}=\text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Y, Dy}$) в интервале температур 20–600 °С. При температуре 190–250 °С наблюдается сильный экзотермический эффект, сопровождающийся разрушением органической части молекулы и образованием оксидов меди и соответствующего лантаноида. На основании данных ТГА-ДСК-МС, ИК и РСА предложена схема, которая включает, с одной стороны, окисление (за счет восстановления Cu^{2+}) аминного ($-\text{CH}_2-\text{NH}_2$) фрагмента до нитрильного ($-\text{C}\equiv\text{N}$), а, с другой стороны, образование изоцианатного фрагмента в результате перегруппировки Лоссена. Методом РСА получена структура комплекса $[\text{Nd}(\text{OAc})\{15\text{MC}_{\text{Cu(II)Glyha}}-5\}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}\cdot 0.5[\text{CN}]^- \cdot 1.5\text{Cl}^- \cdot 4.5(\text{H}_2\text{O}) \cdot 0.5\text{Ca}(\text{OH})\text{Cl} \cdot 0.5\text{Ca}(\text{CN})\text{Cl}$ в качестве одного из продуктов термического разложения, выделенного в присутствии соли кальция.

Ключевые слова: Лантаноиды, медь(II), глицингидроксамовая кислота, полиядерные металламикроциклические комплексы, термическое разложение, структура РСА.

Preparation and Thermal Decomposition of Ln(III)–Cu(II) Polynuclear Metallamacrocyclic Compounds Based on Glycinehydroxamic Acid

S. G. Makarov,^{a@} G. S. Zabrodina,^a A. V. Cherkasov,^a P. E. Plyusnin,^{b,c}
A. V. Arapova,^a M. A. Katkova,^a and S. Yu. Ketkov^a

^aG. A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of Russian Academy of Sciences, 603905 Nizhny Novgorod, Russia

^bA. V. Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry RAS, 630090 Novosibirsk, Russia

^cNovosibirsk State University, 630090 Novosibirsk, Russia

@Corresponding author E-mail: makarsg@mail.ru

Recently, many efforts have been made to synthesize various polynuclear compounds as “single-source precursors” to generate the target mixed oxides. To design single-source precursors the lanthanide(III)-copper(II) polynuclear metallamacrocyclic compounds based on glycinehydroxamic acids named as metallacrowns (MC) were prepared. MCs are an exceptional class of supramolecular compounds where the neutral ring consists of five [Cu(II)-N-O] repeated units, and the five hydroxamate oxygen atoms encapsulate a Ln(III) ion within the central cavity. The thermal behaviour of MCs was investigated by TGA-DSC analysis in inert atmosphere combined with mass-spectrometry analysis of the evolved gases. Combined (TG-DSC-MS) analyses reveal that the decomposition of Ln(III)[15-MC_{CuGlyha}-5] complexes is accompanied by a sharp exothermic peak at 190–250 °C. DSC curves of Ln(III)[15-MC_{CuGlyha}-5] metallacrowns show that the temperature of exothermic stages depend on the nature of lanthanide metal. In these thermal decomposition stages the

destruction of the metallacrowns and their hydroxamic ligands were observed as intense signals with $m/z=15, 18, 26, 27, 30, 43, 44$ in the mass-spectra. According to the X-ray diffraction Nd complex was studied as one of the products of thermolysis at 230 °C isolated as calcium salt. Crystals of $[Nd(OAc)\{15MC_{Cu(II)Glyha}-5\}(H_2O)_3]^{2+} \cdot 0.5[CN] \cdot 1.5Cl \cdot 4.5(H_2O) \cdot 0.5Ca(OH)Cl \cdot 0.5Ca(CN)Cl$ belong to triclinic space group *P*-1 similar to other 15-MC-5 metallacrowns. The Nd^{3+} ion is coordinated by five oxygen atoms of the metallacrown ring in the equatorial plane and two oxygen atoms of the water molecules, two oxygen atoms of the acetate ligand in apical positions. Coordination environment of Ca^{2+} cation with equal probability is comprised of $Ca(CN)Cl$ or $Ca(OH)Cl$ fragment. IR-spectrum of thermal decomposition products, isolated at 230 °C, shows the characteristic bands of original Ln(III)[15-MC_{CuGlyha}-5] metallacrown and new bands at 2180–2230 cm^{-1} , corresponding to the vibration of the cyanic and/or isocyanic fragments. Based on literature and experimental data, the metallacrown decomposition scheme, involving oxidation of amine by Cu^{2+} to cyanic group and Lossen rearrangement, was suggested.

Keywords: Lanthanides, copper(II), glycinehydroxamic acid, polynuclear metallamacrocyclic complexes, thermal decomposition, X-ray structure.

Введение

В 1989 году группе Pecoraro впервые удалось охарактеризовать рентгено-структурным анализом полиядерные металлмакроциклические соединения, представляющие собой уникальный класс супрамолекулярных соединений, структурно напоминающие краун-эфиры.^[1] Благодаря чисто внешнему сходству, такие соединения получили название металлкраунов, тривиальные названия которых строятся по аналогии с классическими краун-эфиром.^[1-2] Особое место среди металлкраунов занимают полиядерные лантаноид(III)-медь(II) 15-MC-5 металлмакроциклические комплексы на основе гидроксамовых кислот (Схема 1). Они перспективны как в исследовательском плане для изучения особенностей формирования плоских структур вокруг центрального иона лантаноида, так и в качестве прекурсоров для направленного синтеза новых функциональных молекулярных материалов, обладающих исключительными структурными, магнитными, оптическими и биологическими свойствами.^[1-16]

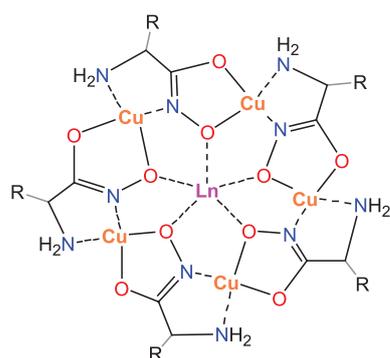


Схема 1. Схематичное изображение Ln(III)[15-MC_{Cu(II)L}-5] металлкрауна.

Отдельный интерес представляют комплексы $Ln(H_2O)_4[15MC_{CuGlyha}-5]Cl_3$ для получения гетеробиметаллических наноразмерных систем с заданной стехиометрией Cu-Ln (5:1).^[17] Так, на примере $Ce(H_2O)_4[15MC_{CuGlyha}-5]Cl_3$ нами был предложен новый подход к синтезу биметаллических Cu-Ce “bowl-like”

наноструктур, где металлмакроциклический комплекс выполняет роль “single-source” прекурсора.^[17] Очевидно, что для дальнейшего дизайна Cu-Ln содержащих наносистем необходимо изучение влияния центрального атома лантаноида на термические свойства исходных полиядерных комплексов.

В связи с этим настоящая работа посвящена изучению особенностей термического разложения полиядерных металлмакроциклических соединений Ln(III)-Cu(II) на основе глицингидроксамовой кислоты.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны тетрааква лантаноид(III)-медь(II) 15-MC-5 металлмакроциклические комплексы на основе гидроксамовых кислот. Синтез $Ln(H_2O)_4[15MC_{CuGlyha}-5]Cl_3$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Y, Dy) проводили в воде при комнатной температуре при перемешивании глицингидроксамовой кислоты, ацетата меди и соответствующего хлорида лантаноида в течение 1.5–2 часов согласно разработанной ранее методике.^[18,19]

Термическое разложение комплексов изучали ТГА-ДСК-МС методом на установке, состоящей из термического анализатора *STA 449 F1 Jupiter* и масс-спектрометра *QMS 403D Aeolos (NETZSCH, Germany)*. Измерения выполнены в атмосфере гелия в интервале температур 20–600 °C при скорости нагрева 5 °C·мин⁻¹ и скорости потока газа 30 мл·мин⁻¹.^[20]

ИК спектры регистрировали на ИК Фурье спектрометре *ФСМ 1201*. Образцы готовили по стандартной методике в вазелиновом масле.

Рентгеноструктурное исследование соединения **Nd** было проведено на дифрактометре *Agilent Xcalibur* (ω -сканирование, MoK_α -излучение, $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$, $T=100 \text{ K}$). Структуры решены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов по F^2_{hkl} в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Все водородные атомы были помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены изотропно. Расчёты проведены с использованием программных пакетов *CrysAlis PRO*^[21] и *SHELX*.^[22] Учёт поглощения проведён с помощью *SCALE3 ABSPACK (CrysAlis PRO)*. Структура соединения **Nd** зарегистрирована в Кембриджском банке структурных данных под номером 1441411 и доступна по адресу: ccdc.cam.ac.uk/getstructures.

Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного эксперимента: формула $C_{12}H_{27}Cu_5N_{10}NdO_{14} \cdot 0.5(CN) \cdot 1.5(Cl) \cdot 4.5(H_2O) \cdot 0.5(HOClCa) \cdot 0.5(CNClCa)$,

молекулярная масса 1241.67, $T=100$ K; $a=10.7105(3)$ Å, $b=11.9029(2)$ Å, $c=16.4740(4)$ Å, $\alpha=103.988(2)^\circ$, $\beta=103.421(2)^\circ$, $\gamma=102.563(2)^\circ$, $V=1897.14(8)$ Å³, пространственная группа P-1; $Z=2$; $d_{\text{расч}}=2.174$ Мг/м³, $\mu=4.490$ мм⁻¹, $2\theta_{\text{макс}}=52^\circ$; собрано 29763 отражений (из них 7440 независимых, $R_{\text{int}}=0.0352$), $R_1(I>2\sigma(I))=0.0358$, wR_2 (по всем данным)=0.0956, $Goof=1.022$, макс. и мин. остаточной эл. плотности 2.041 и -2.648 е/Å³.

Результаты и обсуждение

Недавно нами был разработан простой и эффективный “one-pot” метод синтеза тетрааква полиядерных металлмакроциклических Ln(III)-Cu(II) комплексов на основе глицингидроксамовой кислоты (Схема 2).^[17,23]

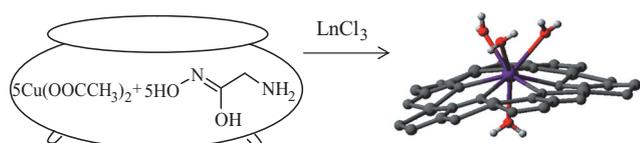


Схема 2. Схема синтеза $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4[15\text{MC}_{\text{CuGlyha}}-5]\text{Cl}_3$.

Поскольку в целом термолит этих соединений протекает однотипно, более подробно он будет рассмотрен на примере $\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_4[15\text{MC}_{\text{CuGlyha}}-5]\text{Cl}_3$. Как следует из общего вида экспериментальных кривых термического анализа, разложение комплекса (Рисунок 1) сопровождается тремя основными стадиями потери массы в интервалах 40–150, 190–250 и 250–600 °С.

Первая ступень разложения протекает в интервале температур 40–150 °С и сопровождается эндотермическим эффектом. На данном этапе термического разложения металлмакроциклического комплекса происходит удаление молекул воды, которые регистрируется в масс-спектре в виде ионов с $m/z=18$, 17 и 16. Полученный продукт при дальнейшем нагревании устойчив до температуры порядка 180 °С, затем в интервале температур 190–250 °С следуют вторая стадия потери массы и сопровождается значительным экзотермическим эффектом (Рисунок 1).

Особенностью разложения металлкраунов на этой стадии является образование оксидов соответствующих лантаноидов наряду с разрушением органической части молекулы, в связи с этим температуры экзотермической стадии в зависимости от природы центрального атома лантаноида довольно сильно различаются (Рисунок 2). Рассчитанные значения энтальпии ΔH° экзотермического процесса, сопровождающего разложение металлкраунов, приведены в Таблице 1.

На этой стадии происходит одновременное разрушение координационного узла и деструкция лигандов, входящих в состав комплекса. Наибольшую интенсивность при этом имеют пики ионов с $m/z=18$ и 44 и свидетельствуют о том, что основными газообразными продуктами на второй стадии термического разложения являются H_2O и CO_2 . Дальнейший термолит промежуточного продукта протекает при температуре выше 250 °С. В результате деструкции органических лигандов

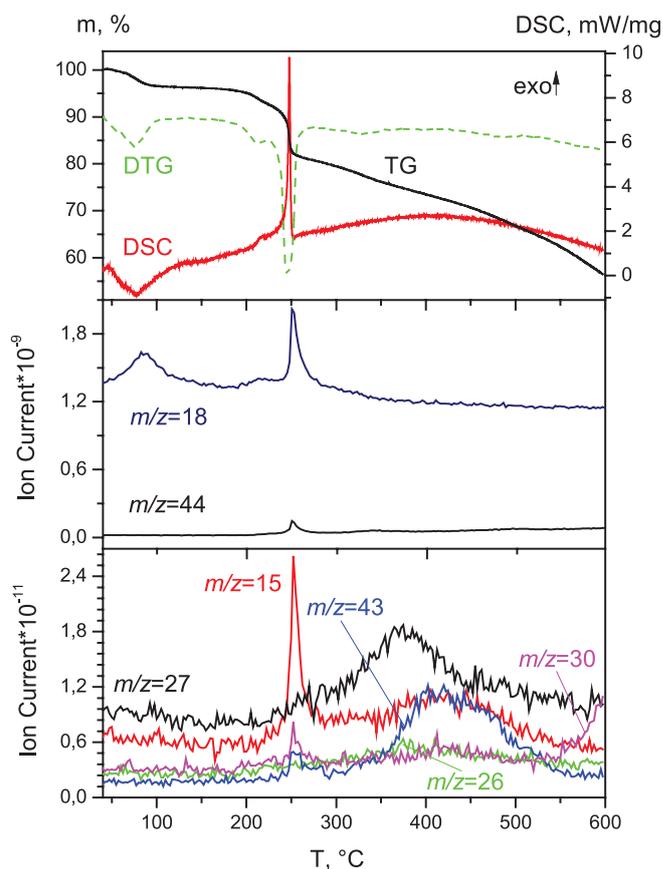


Рисунок 1. Кривые ТГА, ДТГ, ДСК и МС для комплекса $\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_4[15\text{MC}_{\text{CuGlyha}}-5]\text{Cl}_3$, He.

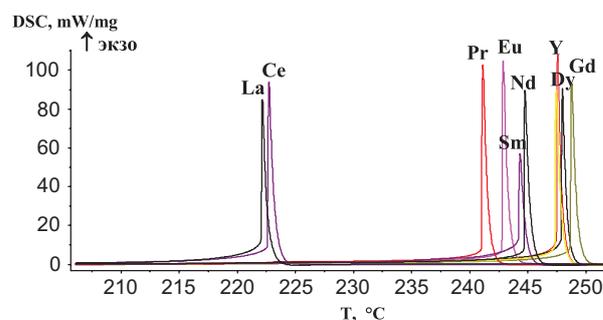


Рисунок 2. Кривые ДСК для ряда комплексов $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4[15\text{MC}_{\text{CuGlyha}}-5]\text{Cl}_3$, N_2 .

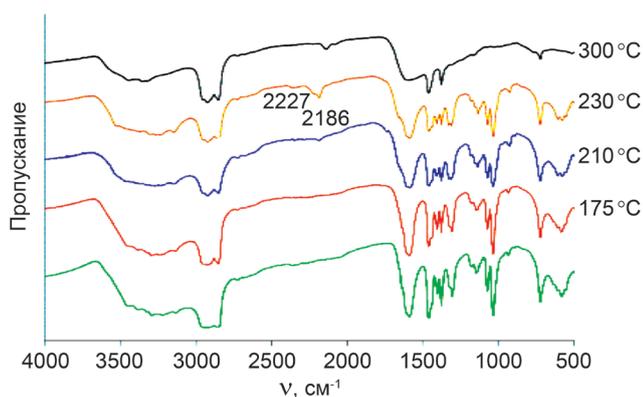
в масс-спектре регистрируется большое количество осколочных ионов с $m/z=15$, 18, 30, 43, 27, 26 и 44, соответствующих молекулярным ионам воды, нитроксида и/или формальдегида, циановой кислоты и диоксида углерода.

Для более детального изучения процессов, происходящих при термолите металлкраунов, были записаны ИК-спектры продуктов разложения, выделенных на разных этапах термолита в интервале температур 20–300 °С. Как следует из Рисунка 3 в спектре продуктов термолита (при 230 °С) по сравнению с исходным

Таблица 1. Энтальпия разложения металлокомплексов $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{15MC}_{\text{CuGlyha}}-5]\text{Cl}_3$.

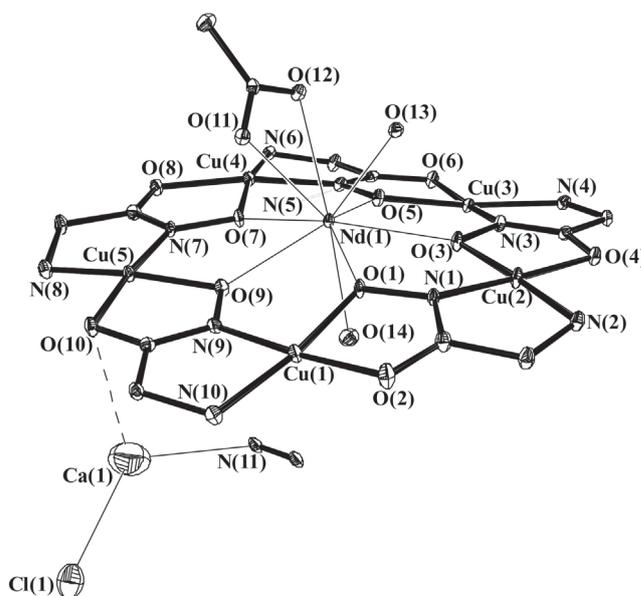
Complex	T_{max} , (°C)	ΔH° , (кДж/моль)
$\text{La}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{15MC}_{\text{CuGlyha}}-5]\text{Cl}_3$	222.2	-755.3
$\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{15MC}_{\text{CuGlyha}}-5]\text{Cl}_3$	222.8	-847.1
$\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{15MC}_{\text{CuGlyha}}-5]\text{Cl}_3$	241.2	-636.7
$\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{15MC}_{\text{CuGlyha}}-5]\text{Cl}_3$	247.5	-625.3
$\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{15MC}_{\text{CuGlyha}}-5]\text{Cl}_3$	244.3	-680.5
$\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{15MC}_{\text{CuGlyha}}-5]\text{Cl}_3$	242.9	-672.6
$\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{15MC}_{\text{CuGlyha}}-5]\text{Cl}_3$	248.8	-664.4

комплексом появляются полосы в области 2180–2230 cm^{-1} , соответствующие колебаниям нитрильного и/или изоцианатного фрагмента. В ИК-спектре продуктов, выделенных после термолитза при 300 °C, наблюдается исчезновение характеристических полос поглощения, относящихся к колебаниям металлалакросциклического комплекса.

**Рисунок 3.** ИК-спектры исходного металлалакросциклического комплекса и продуктов его термического разложения.

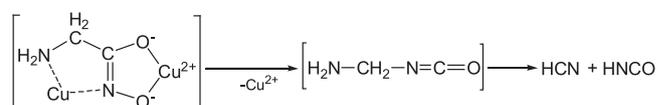
С целью установления основных направлений распада комплексов нам удалось вырастить монокристаллы среди продуктов термического разложения $\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{15MC}_{\text{CuGlyha}}-5]\text{Cl}_3$ при 230 °C, используя методу [19] в присутствии ацетата кальция.

Рентгеноструктурное исследование $[\text{Nd}(\text{OAc})\{\text{15MC}_{\text{Cu(II)Glyha}}-5\}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} \cdot 0.5[\text{CN}]^- \cdot 1.5\text{Cl}^- \cdot 4.5(\text{H}_2\text{O}) \cdot 0.5\text{Ca}(\text{OH})\text{Cl} \cdot 0.5\text{Ca}(\text{CN})\text{Cl}$ показало, что комплекс **Nd** кристаллизуется в пространственной группе P-1 (Рисунок 4). Атом неодима располагается в центре кольца металлалакросцикла и связан с пятью атомами кислорода $\text{15MC}_{\text{Cu(II)Glyha}}-5$, двумя атомами кислорода ацетатного лиганда и двумя атомами кислорода молекул воды. Таким образом, координационное число катиона Nd^{3+} в комплексе **Nd** равно 9. Координационное окружение катиона Ca^{2+} в структуре **Nd** разупорядочено по двум положениям в соотношении 1:1: атом кальция связан с одним атомом хлора, а так же либо с атомом кислорода OH^- , либо с атомом азота CN^- .

**Рисунок 4.** Молекулярная структура комплекса **Nd**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30 % вероятностью. Атомы водорода, молекулы воды, некоординированные катионом Nd^{3+} , не изображены для ясности.

Металлакросцикл $\text{15MC}_{\text{Cu(II)Glyha}}-5$ в структуре **Nd** неплоский, максимальное отклонение неводородных атомов от плоскости составляет 0.54 Å. Расстояния $\text{Nd}(1)-\text{O}(\text{MC})$ лежат в интервале значений 2.476(3)–2.521(2) Å. Катион металла отклоняется от плоскости металлалакросцикла на 0.75 Å. Ацетатный лиганд координирован на атоме **Nd** несимметрично, длины связей $\text{Nd}(1)-\text{O}(11,12)$ составляют 2.523(3) и 2.643(3) Å. Кроме того, катион Nd^{3+} координирует две молекулы воды, которые располагаются по разные стороны от плоскости металлалакросциклического фрагмента. Расстояния $\text{Nd}(1)-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ равны 2.520(3) и 2.539(3) Å. Расстояния $\text{Cu}(1)-\text{O}(\text{MC})$ лежат в узком интервале значений 1.915(3)–1.957(3) Å, в то время как интервал расстояний $\text{Cu}(1)-\text{N}(\text{MC})$ значительно шире – 1.895(3)–2.032(3) Å. Катионы меди $\text{Cu}(3)$, $\text{Cu}(4)$ и $\text{Cu}(5)$ дополнительно координируют молекулы воды, расстояния $\text{Cu}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ лежат в интервале значений 2.311(3)–2.462(3) Å.

Из сопоставления экспериментальных и литературных данных по термическому разложению гидроксамовых кислот [24,25] предложена следующая схема термолитза, которая включает, с одной стороны, окисление (за счет восстановления Cu^{2+}) аминного ($-\text{CH}_2-\text{NH}_2$) фрагмента до нитрильного ($-\text{C}\equiv\text{N}$), а, с другой, образование изоцианатного фрагмента в результате перегруппировки Лоссена (Схема 3).

**Схема 3.** Предположительная схема термического разложения фрагмента $\text{Ln}[\text{15-MC}_{\text{CuGlyha}}-5]$ металлалакросцикла.

Заклучение

Исследования термического поведения металлкраунов $\text{Ln(III)[15-MC}_{\text{Cu(II)}}\text{-5]}$ на основе гидроксамовых кислот в атмосфере гелия в интервале температур 20–600 °C показали, что деструкция металлмакроциклических комплексов сопровождается тремя основными стадиями потери массы в интервалах 40–150, 190–250 и 250–600 °C. В результате деструкции органических лигандов в масс-спектре регистрируется большое количество осколочных ионов с $m/z=15, 18, 30, 43, 27, 26$ и 44 , соответствующих молекулярным ионам воды, нитроксида и/или формальдегида, циановой кислоты и диоксида углерода. Среди продуктов неполного термического разложения металлкрауна $\text{Nd(H}_2\text{O)}_4\text{[15MC}_{\text{CuGlyha}}\text{-5]Cl}_3$ выделен комплекс, содержащий $[\text{CN}]$ -фрагменты, что определяет возможный путь разложения образующих металлкраун гидроксиматных лигандов по типу перегруппировки Лоссена. Особенностью термического разложения металлкраунов в интервале 190–250 °C является значительный экзотермический эффект, зависящий от природы лантаноида. Предположительно, тепловой эффект связан с образованием оксидов лантаноидов и меди при разрушении металлмакроциклического кольца.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ по проекту 14-13-00832.

Список литературы

References

1. Mezei G., Zaleski C.M., Pecoraro V.L. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4933–5003.
2. Bodwin J.J., Cutland A.D., Malkani R.G., Pecoraro V.L. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *216–217*, 489–512.
3. Tegoni M., Remelli M. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 289–315.
4. Pacco A., Parac-Vogt T.N., van Besien E., Pierloot K., Görrler-Walrand C., Binnemans K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3303–3310.
5. Lim C.-S., Kampf J.W., Pecoraro V.L. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5224–5233.
6. Dallavalle F., Remelli M., Sansone F., Bacco D., Tegoni M. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1761–1772.
7. Jankolovits J., Kampf J.W., Pecoraro V.L. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5063–5076.
8. Cutland A.D., Halfen J.A., Kampf J.W., Pecoraro V.L. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6211–6212.
9. Jankolovits J., Kampf J.W., Maldonado S., Pecoraro V.L. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 6786–6796.
10. Tegoni M., Tropiano M., Marchio L. *Dalton Trans.* **2009**, 6705–6708.
11. Grant J.T., Jankolovits J., Pecoraro V.L. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8034–8041.
12. Jankolovits J., Lim C.-S., Mezei G., Kampf J.W., Pecoraro V.L. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4527–4538.
13. Lim C.-S., Jankolovits J., Zhao P., Kampf J.W., Pecoraro V.L. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4832–4841.
14. Stemmler A.J., Kampf J.W., Kirk M.L., Atasi B.H., Pecoraro V.L. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2807–2817.
15. Parac-Vogt T.N., Pacco A., Nockemann P., Laurent S., Muller R.N., Wickleder M., Meyer G., Elst L.V., Binnemans K. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 204–210.
16. Pavlishchuk A.V., Kolotilov S.V., Fritsky I.O., Zeller M., Addison A.W., Hunter A.D. *Acta Crystallogr.* **2011**, *C67*, 255–265.
17. Kremlev K.V., Samsonov M.A., Zabrodina G.S., Arapova A.V., Yunin P.A., Tatarsky D.A., Plyusnin P.E., Katkova M.A., Ketkov S.Yu. *Polyhedron* **2016**, *114*, 96–100.
18. Katkova M.A., Zabrodina G.S., Muravyeva M.S., Khrapichev A.A., Samsonov M.A., Fukin G.K., Ketkov S.Yu. *Inorg. Chem. Commun.* **2015**, *52*, 31–33.
19. Katkova M.A., Zabrodina G.S., Muravyeva M.S., Shavyrin A.S., Baranov E.V., Khrapichev A.A., Ketkov S.Yu. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 5202–5208.
20. NETZSCH Proteus Thermal Analysis v.6.1.0 – NETZSCH-Gerätebau GmbH Selb/Bayern, Germany, **2013**.
21. Agilent. CrysAlis PRO. Agilent Technologies Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England, **2014**.
22. Sheldrick G.M. *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 3–8.
23. Muravyeva M.S., Zabrodina G.S., Samsonov M.A., Kluev E.A., Khrapichev A.A., Katkova M.A., Mukhina I.V. *Polyhedron* **2016**, *114*, 165–171.
24. Marmion C.J., Griffith D., Nolan K.B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3003–3016.
25. Hassner A., Stumer C. *Organic Syntheses Based on Name Reactions and Unnamed Reactions*. Oxford: Elsevier, **1994**. p. 236.

Received 10.03.2016

Accepted 30.04.2016