

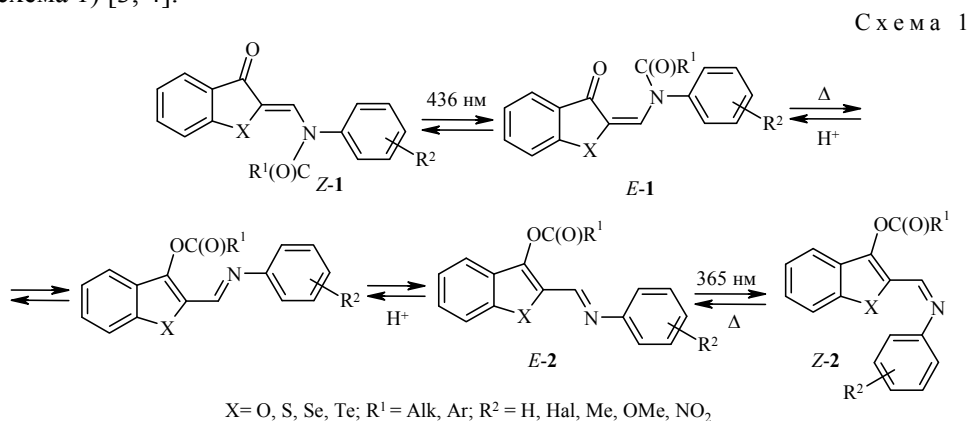
В. И. Минкин^{а,б}, В. А. Брень^а, А. Д. Дубоносов^{б*}, А. В. Цуканов^б

**АЦИЛОТРОПНЫЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
ПЕРЕГРУППИРОВКИ КЕТОЕНАМИНОВ
В РЯДУ БЕНЗО[*b*]АННЕЛИРОВАННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ**

Обзор посвящён N→O-ацилотропным перегруппировкам ацилированных кетоенаминов ряда бензо[*b*]фурана, бензо[*b*]тиофена, бензо[*b*]селенофена и бензо[*b*]теллу-рофена. Рассмотрен механизм фотоиницированной миграции ацильной группы, влияние заместителей в мигрирующей группе и в *N*-арильном фрагменте. Изученные соединения могут быть использованы в качестве аккумуляторов световой энергии, молекулярных переключателей оптического сигнала, флуоресцентных сенсоров на изменение pH среды и хемосенсоров для определения катионов металлов.

Ключевые слова: бензо[*b*]аннелированные пятичленные гетероциклы, ацилотропия, фотохромизм, хемосенсоры.

Известно достаточно большое количество ацилотропных таутомерных систем, в которых обратимые миграции ацильных групп осуществляются как некатализируемые термические реакции [1]. Однако фотоиницированные ацилотропные обратимые перегруппировки были обнаружены лишь в 1976 г. на примере 2-[(*N*-ацил-*N*-ариламино)метилен]бензо[*b*]тиофен-3(2*H*)-онов **1** (X = S) [1, 2]. Был предложен следующий механизм этих перегруппировок (схема 1) [3, 4]:



Исходные соединения существуют в *Z*-конфигурации относительно связи C=C как в твёрдой фазе [5] (рис. 1), так и в растворах, о чём однозначно свидетельствуют данные спектров ЯМР ¹H с применением в качестве шифт-реагента трис(дипивалоилметаната)европия [6].

Облучение *Z*-изомера **Z-1** при комнатной температуре в области длинноволновой полосы поглощения ($\lambda_{\text{макс.}}$ 420–440 нм) приводит к *Z/E*-фотоизомеризации относительно связи C=C с образованием *E*-изомера **E-1**. Вслед за этим наблюдается последующая быстрая N→O-миграция ацильной группы с образованием кинетически стабильного *O*-ацильного изомера **E-2** ($\lambda_{\text{макс.}}$ 330–360 нм) (рис. 2).

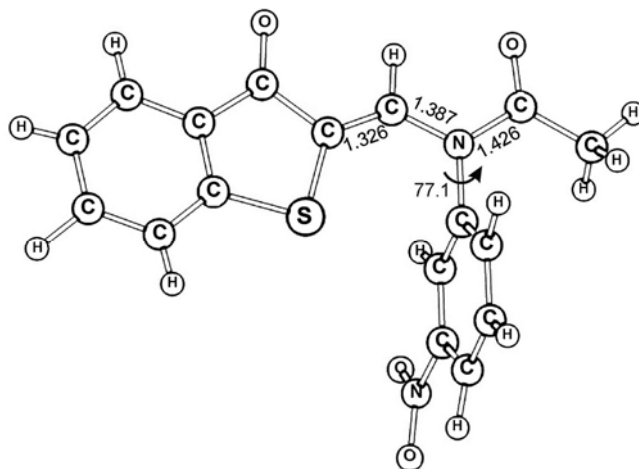


Рис. 1. Молекулярная структура 2- $\{[N$ -ацетил- N -(3-нитрофенил)амино]метилен $\}$ -бензо $[b]$ тиофен-3(2H)-она (Z-1a)

Строение O -ацильной формы было подтверждено данными ИК и ЯМР ^1H спектроскопии, а также рентгеноструктурным анализом (рис. 3) [1, 5].

Облучение изомерной формы E -2 приводит к термически обратимой E/Z -изомеризации относительно связи $\text{C}=\text{N}$, которая наблюдается при 20–25 °С. N -Ацилированные кетоенамины **1** обладают слабой флуоресценцией в области 460–470 нм, интенсивность которой уменьшается до нуля при образовании O -ацилированного изомера **2** вследствие быстрой интеркомбинационной конверсии (рис. 2).

Обратная темновая реакция $O \rightarrow N$ -переноса ацильной группы происходит с высоким активационным барьером. Для её осуществления необходимо нагревание растворов O -ацильных форм **2** в высококипящих инертных растворителях до 140–180 °С. Однако для этих целей возможно использование кис-

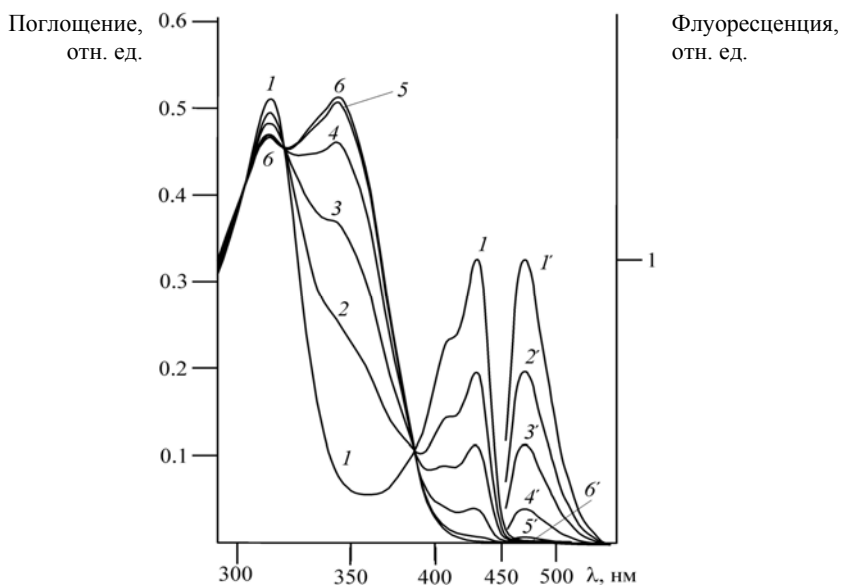


Рис. 2. Электронные спектры поглощения и флуоресценции 2- $[(N$ -бензоил- N -фениламино)метилен]бензо $[b]$ тиофен-3(2H)-она (**1b**) в толуоле до облучения (1 и 1'), после 5 с (2 и 2'), 10 с (3 и 3'), 20 с (4 и 4'), 40 с (5 и 5'), 60 с (6 и 6') облучения, $\lambda_{\text{обл.}} = 436$ нм, $c = 2.5 \cdot 10^{-5}$ М

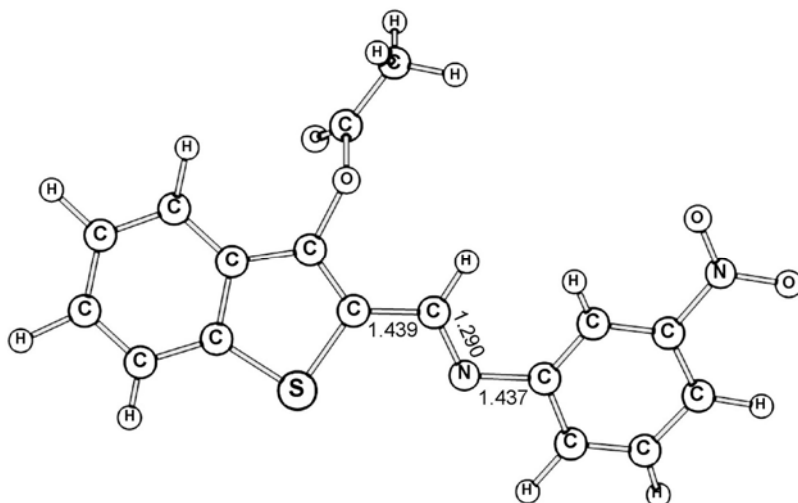


Рис. 3. Молекулярная структура
3-ацетокси-N-(3-нитрофенил)бензо[*b*]тиофен-2-карбальдимины (**2a**)

лотного катализа при пропускании через раствор сухого хлороводорода. Из анализа кинетических данных следует, что ΔG^\ddagger составляет 105–126 кДж/моль в зависимости от характера заместителей R^1 и R^2 . Тепловой эффект реакции $O \rightarrow N$ -переноса (ΔH) составляет около 23 кДж/моль [7] (по данным квантово-химических расчётов может достигать значения 34 Дж/моль [6]), что является удовлетворительной характеристикой для аккумуляторов световой энергии с многократным циклическим механизмом при использовании гетерогенного катализатора [6].

Значения квантовых выходов ($\phi_{1 \rightarrow 2}$) образования *O*-изомеров **2** варьируют в зависимости от различных структурных факторов. Так, квантовый выход фотоиницированной реакции соединений **1** \rightarrow **2** возрастает симбатно с увеличением радиуса гетероатома $X - S < Se < Te$ (табл. 1) [8].

Для бензо[*b*]фурановых производных **1** ($X = O$) фотоиницированная реакция лимитируется термически обратимой стадией *Z/E*-изомеризации по связи $C=C$. Константы скорости термического $O \rightarrow N$ -переноса ацетила возрастают в ряду $Te (1.1 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}) < Se (4.2 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}) < S (10.0 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1})$ [8].

Для кетоенаминов ряда бензо[*b*]тиофена **1** ($X = S, R^2 = H$) было исследовано влияние последовательного увеличения объёма ацильного мигранта COR^1 ($R^1 = H, Me, Et, i\text{-Pr}, t\text{-Bu}$) на строение и квантовый выход фотореакции **1** \rightarrow **2** [9].

Методами электронной, колебательной и ЯМР 1H спектроскопии показано, что кетоенамин **1c** ($X = S; R^1 = R^2 = H$) с формильным заместителем подвергается лишь обратимой *Z/E*-фотоизомеризации без последующей $N \rightarrow O$ -ацильной перегруппировки. Соединения **1** ($X = S; R^1 = Me, Et, i\text{-Pr}; R^2 = H$) с большими по объёму мигрантами фотохромны и образуют соответствующие *O*-ацильные изомеры практически с одинаковыми квантовыми выходами (табл. 1). Кетоенамин **2d** ($X = S, R^1 = t\text{-Bu}, R^2 = H$) с наибольшим по объёму *трет*-бутилкарбонильным заместителем представляет собой термодинамически стабильный *O*-изомер и не проявляет фотохромных свойств.

Аналогичным образом были исследованы производные бензо[*b*]тиофена **1** ($X = S, R^2 = H$), у которых осуществлялось варьирование электронодонорных и электроноакцепторных заместителей в ацильном мигранте COR^1 ($R^1 = H, Me, OMe, Ph$) (табл. 1) [10].

Спектральные и фотохимические характеристики соединений **1** в толуоле

X	R ¹	R ²	Стерическая константа, ν	Электронные спектры поглощения, $\lambda_{\text{макс.}}$ нм ($\epsilon \cdot 10^{-4}$, л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹)	$\Phi_{1 \rightarrow 2}$
O	Me	H	–	380 (1.52)	–
S	Me	H	–	425 (1.08)	0.60
S	Me	2-F	0.27	307 (2.44), 423 (1.24)	0.14
S	Me	2-Cl	0.55	307 (2.22), 425 (1.10)	0.29
S	Me	2-Br	0.65	308 (2.40), 423 (1.21)	0.35
S	Me	2-I	0.78	309 (2.52), 427 (1.28)	0.41
S	H	H	–	307 (1.83), 424 (1.10)	–
S	Me	H	–	308 (1.92), 427 (1.04)	0.60
S	Et	H	–	309 (2.34), 425 (1.24)	0.63
S	<i>i</i> -Pr	H	–	309 (2.36), 427 (1.28)	0.62
S	<i>t</i> -Bu	H	–	312 (2.04), 342 (2.23)	–
S	OMe	H	–	304 (2.07), 422 (1.17)	0.41
S	Ph	H	–	319 (2.26), 423 (1.36)	0.52
Se	Me	H	–	435 (1.02)	0.66
Te	Me	H	–	455 (0.59)	0.70

Соединения с заместителями R¹ = Me, OMe, Ph проявляют фотохромизм, обусловленный N→O-переносом ацильной группы, причём для соединения с метоксикарбонильным мигрантом устанавливается фотостационарное состояние между *N*- и *O*-изомерами. Кетоенамин **1**, содержащий наиболее электронодонорный заместитель в ацильном мигранте (NMe₂), является термодинамически стабильным *O*-изомером, при его облучении наблюдается термически обратимая *E/Z*-изомеризация относительно связи C=N.

Отдельный интерес представляет исследование соединений **1** (X = S, R² = H) с варьируемым заместителем в ароильном мигранте COR¹ (R¹ = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-O₂NC₆H₄), а также в *N*-арильной части молекулы (X = S, R¹ = Me, R² = NMe₂, OMe, Me, I, Br, Cl, F, CN, COMe, NO₂) (табл. 2) [11].

Как видно по табл. 2, увеличение электроноакцепторных свойств заместителя в положении 4 мигрирующей ароильной группы уменьшает квантовый выход фотореакции N→O-ацильного переноса практически до нуля. Напротив, характер заместителя в положении 4 *N*-арильного фрагмента незначительно влияет на величину квантового выхода. Единственным исключением является

Таблица 2

Спектральные и фотохимические характеристики соединений **1** (X = S) в ацетонитриле

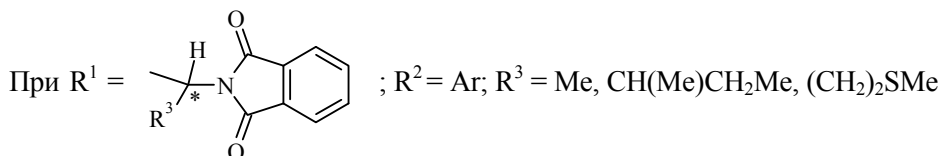
R ¹	R ²	Электронные спектры поглощения, $\lambda_{\text{макс.}}$ нм ($\epsilon \cdot 10^{-4}$, л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹)	$\Phi_{1 \rightarrow 2}$
Ph	H	423 (1.36)	0.52
4-MeC ₆ H ₄	H	430 (1.42)	0.48
4-ClC ₆ H ₄	H	430 (1.32)	0.40
4-O ₂ NC ₆ H ₄	H	431 (1.34)	0.002
Me	4-NMe ₂	430 (1.41)	–
Me	4-OMe	425 (1.22)	0.50
Me	4-Me	425 (1.26)	0.50
Me	4-I	425 (1.23)	0.47
Me	4-Br	424 (1.22)	0.51
Me	4-Cl	424 (1.23)	0.49
Me	4-F	424 (1.19)	0.41
Me	4-CN	424 (1.13)	0.48
Me	4-COMe	424 (1.29)	0.45
Me	4-NO ₂	424 (1.14)	0.29

кетонамин ряда бензо[*b*]тиофена **1** ($X = S$, $R^1 = Me$), в котором в *N*-арильном фрагменте присутствует наиболее донорная группа NMe_2 . При облучении этого соединения образуется смесь *O*-ацилированной (*E*-**2e**) и *N*-ацилированной (*Z*-**1e**) форм с преобладанием последнего изомера. Квантовый выход не удалось определить из-за существенного перекрытия спектров поглощения исходной и облучённой форм.

Тем не менее возможно определение закономерностей зависимости квантового выхода фотореакции **1**→**2** в отдельно взятом ряду однотипных заместителей ($X = S$; $R^1 = Me$; $R^2 = 2-F, 2-Cl, 2-Br, 2-I$) (табл. 1, рис. 4) [12].

Очевидно, что в толуоле квантовые выходы фотореакции **1**→**2** возрастают симбатно значению стерической константы *орто*-заместителя ν . Действительно, на рис. 4 видно, что стерические взаимодействия между атомом серы и атомами *орто*-иодфенильного фрагмента приводят к взаимно перпендикулярному положению бензо[*b*]тиофенового и арильного заместителей. Двугранный угол между плоскостями этих фрагментов составляет 92.7° , что является максимальным значением для данного угла из всех ранее определённых методом рентгеноструктурного анализа для этого типа соединений.

В ходе фотоиницированной перегруппировки может происходить процесс $N \rightarrow O$ -миграции значительно более объёмных хиральных ацильных заместителей, что открывает перспективы создания молекулярных переключателей хироптических свойств [13, 14].



исходные кетонамины **1** ($X = S$) существуют в *Z*-конфигурации и подвергаются фотохимической реакции по схеме 1.

Гораздо большее влияние на фотоиницированную реакцию (схема 1) могут оказывать объёмные гетероциклические заместители в *N*-арильной части молекулы, в том числе обладающие флуоресцентными свойствами. Так, введение в *орто*-положение гидроксильной группы ($R^2 = 2-OH$) и использова-

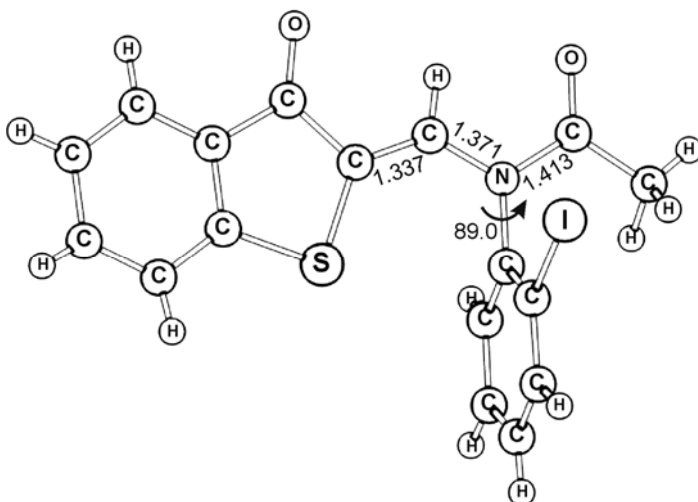
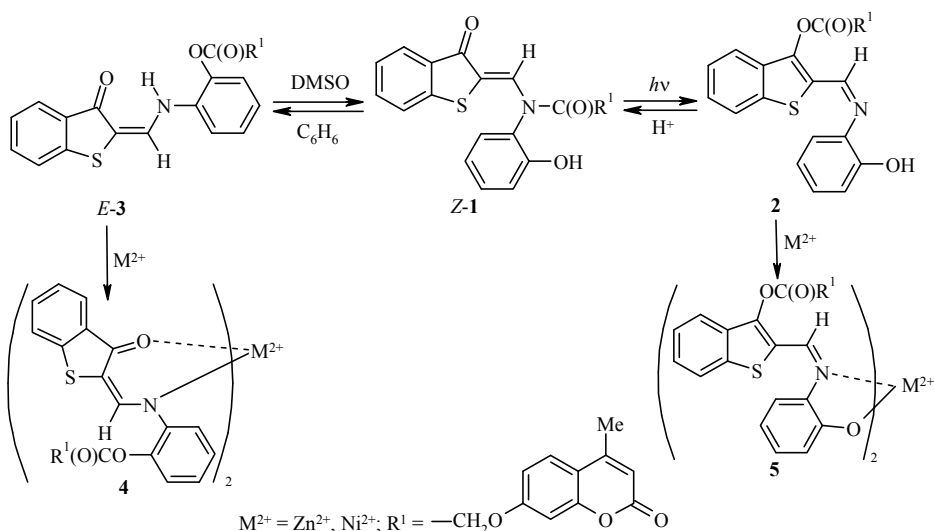


Рис. 4. Молекулярная структура 2-{[*N*-ацетил-*N*-(2-иодфенил)амино]метилен}-бензо[*b*]тиофен-3(2*H*)-он (**1f**) [12]

ние в качестве мигрирующего ацила 4-метил-2-оксо-1-бензопиран-7-илоксиацетильной группы приводит к значительному усложнению процесса (схема 2) [15]. Исходный кетоенамин получается в форме *E*-3. В его растворах устанавливается подвижное таутомерное равновесие между кетоенаминной формой 3 и *N*-ацильной формой 1. В неполярных растворителях это равновесие смещено в сторону таутомера *E*-3, стабилизированного внутримолекулярной водородной связью. В полярных растворителях типа ДМСО равновесие почти полностью смещается в сторону *N*-ацилированной формы *Z*-1. Облучение в полосе поглощения последней светом 436 нм приводит к образованию кинетически стабильного *O*-изомера 2. Однако фотореакция не идет до конца, устанавливается сложное равновесие с участием всех трёх указанных форм. Изучение спектров люминесценции полученной смеси показало, что флуоресцирует лишь соединение *E*-3 ($\lambda_{\text{макс. фл.}}$ 490–550 нм). Установлено образование двух типов комплексов с солями переходных металлов – 4 и 5, причём флуоресценция характерна лишь для комплекса 4 ($\lambda_{\text{макс. фл.}}$ 510 нм).

Схема 2



Как указывалось ранее, люминесцентные свойства изомера *Z*-1 (X = S, R¹ = Me) выражены слабо, а изомер 2 флуоресцентными свойствами не обладает. Однако если в качестве арильной компоненты используется 4-(9-оксофлуорен)ильный заместитель, то в ходе реакции по схеме 1 образуется *O*-ацетильный изомер и наблюдается разгорание новой флуоресценции с $\lambda_{\text{макс.}}$ 545 нм, ϕ 0.03 (рис. 5) [16, 17]. Этот первый пример флуоресцирующего при 20–25 °С 3-ацетоксибензо[*b*]тиофенового производного типа изомера 2 представляет собой новый тип молекулярного переключателя флуоресцентного сигнала, основанного на *Z/E*-изомеризации и последующей *N*→*O*-ацилотропной перегруппировке. Обратное превращение в исходное состояние происходит при термическом иницировании или в присутствии каталитических количеств трифторуксусной кислоты.

Замена *N*-арильного фрагмента *N*-гетарильным придаёт фотохромным соединениям бензотиофенового ряда необычные свойства. Так, ацилированные кетоенамины 6, содержащие вместо *N*-арильного заместителя хинолиновый, обладают типичным для *Z*-изомеров поглощением в области 420–428 нм.

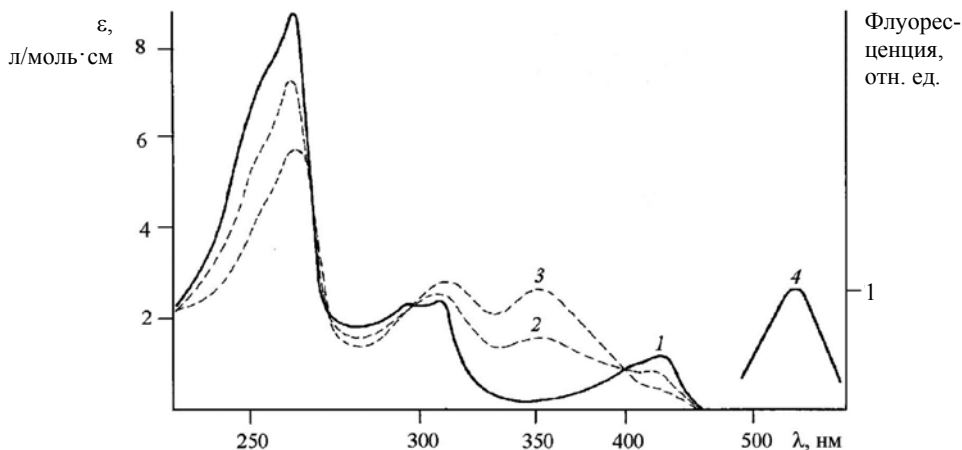
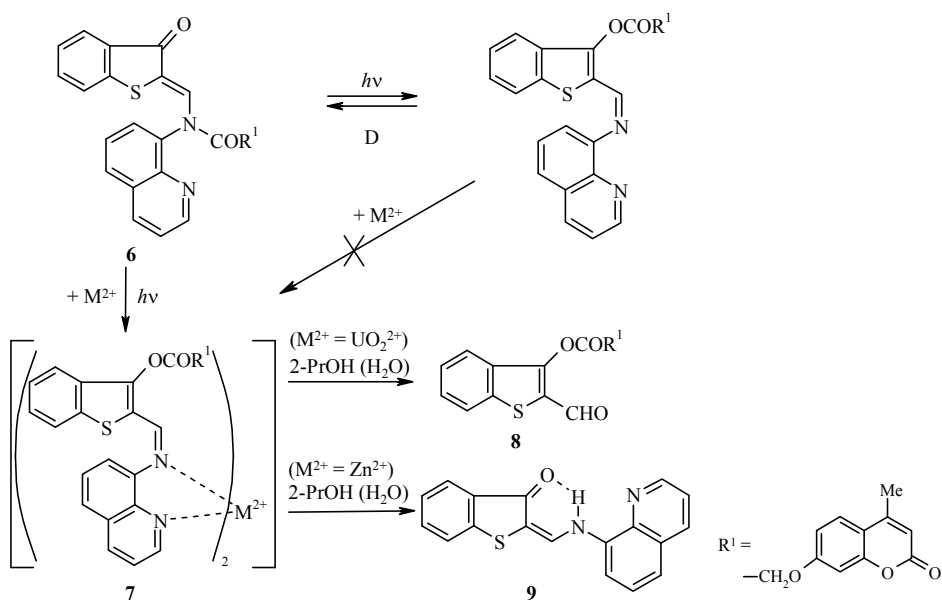


Рис. 5. Электронные спектры поглощения 2- $\{[N$ -ацетил- N -(9-оксофлуорен-2-ил)амино]-метиленден $\}$ бензо $[b]$ тиофен-3(2 H)-она (3а) в ацетонитриле до облучения (1), после 4 мин (2), 8 мин (3) облучения ($\lambda_{\text{обл.}}$ 436 нм) и испускания (4) после 8 мин облучения ($\lambda_{\text{возб.}}$ 360 нм)

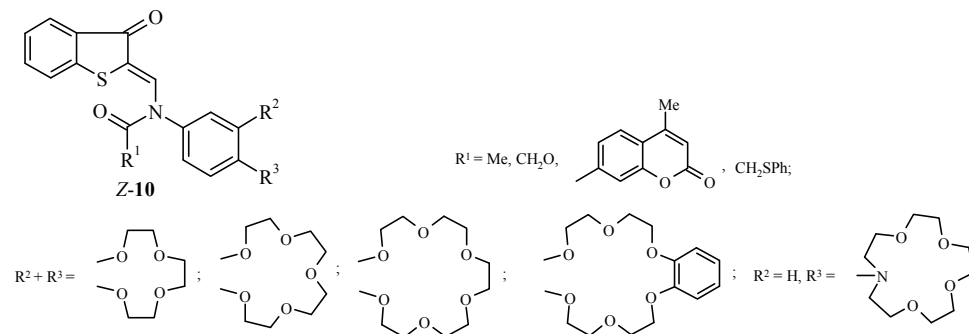
Однако облучение их растворов светом $\lambda_{\text{обл.}}$ 436 нм, наряду с образованием O -ацетильных изомеров, сопровождается быстрой обратной темновой $O \rightarrow N$ -миграцией ацила (схема 3). Константа скорости термической перегруппировки при 20–25 °С имеет значение $k = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Быстрая $O \rightarrow N$ -перегруппировка, скорее всего, имеет внутримолекулярный механизм, где роль катализатора играет остаток хинолина. Ранее [6] подобные миграции ацильных групп инициировались не только кислотными катализаторами, но и основаниями типа пиридина. При проведении фотореакции в присутствии некоторых катионов в спиртовых средах наблюдается кратковременное появление полосы поглощения 360–370 нм, вероятно, соответствующей промежуточному комплексу 7. Дальнейшее облучение приводит к фотогидролизу получаемых соединений, который носит селективный характер: так, в присутствии катиона UO_2^{2+} образуется 3-ацилоксибензо $[b]$ тиофен-2-карбальдегид (8), катион Zn^{2+} приводит к образованию кетоенамина 9. Появление характерных

Схема 3



полос поглощения 370 и 460 нм, а также, соответственно, флуоресценции $\lambda_{\text{макс.}}$ 420 и 485 нм служит индикатором присутствия данных катионов в спиртовой или водной среде.

Для того, чтобы придать ацилированным кетонаминам ряда бензо[*b*]тиофена хемосенсорные свойства, были получены соединения с различными краун- и азакраун-эфирными группировками **Z-10** [18–21].

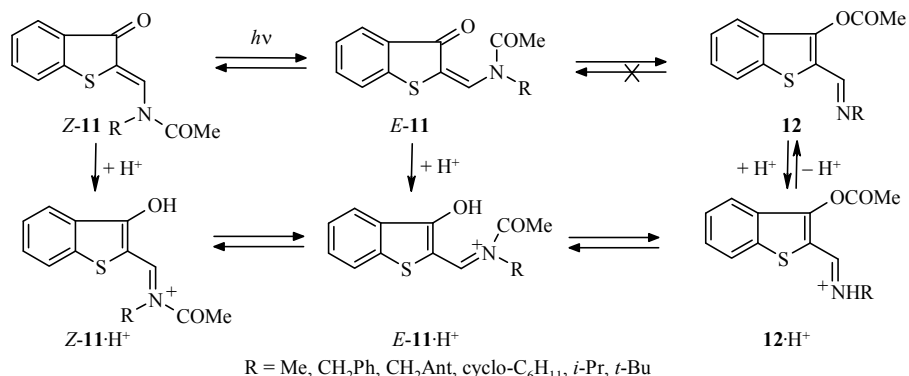


Соединения **10** по данным ИК, УФ и ЯМР ^1H спектроскопии существуют в виде *N*-ацилированных *Z*-изомеров, а их фотоиницированные превращения могут быть описаны в рамках схемы 1. Добавление солей щелочных и щёлочно-земельных металлов к ацетонитрильным растворам краунсодержащих 2-[*N*-ацетил-*N*-(ариламино)метилен]бензо[*b*]тиофен-3(2*H*)-онов **10** сопровождается чрезвычайно малыми изменениями в электронных спектрах поглощения. Напротив, для фотоиндуцированных *O*-изомеров характерны значительные гипсо- и гиперхромные эффекты в их электронных спектрах поглощения ("off-on" включение сенсорной активности [22]). Квантовые выходы фотореакций в ацетонитрильных растворах, содержащих ионы металлов, значительно выше, чем квантовые выходы в отсутствие катионов ($\phi = 0.40\text{--}0.48$ для исходных краунсодержащих соединений, $\phi = 0.50\text{--}0.69$ для комплексов с катионами щелочных и щёлочно-земельных металлов). Ионы щёлочно-земельных металлов вызывают большие изменения в электронных спектрах поглощения фотоизомеров, а их комплексы с соединениями **10** имеют более высокие квантовые выходы перегруппировки по сравнению с ионами щелочных металлов. Для *O*-ацильных фотоизомеров наибольший спектральный отклик был зафиксирован в случае катионов Ca^{2+} и особенно Ba^{2+} ($\Delta\lambda = 2\text{--}10$ нм, увеличение молекулярного коэффициента экстинкции в длинноволновом максимуме поглощения по сравнению с экстинкцией лиганда $\Delta\epsilon = 10\text{--}40\%$). Эти характеристики могут быть использованы для хемосенсорного детектирования ионов щёлочно-земельных металлов в присутствии других катионов.

Замена арильного заместителя при атоме азота на алкильный ($X = \text{S}$, $R = \text{Alk}$) в некоторых случаях ингибирует фотохромные свойства, однако делает возможным своеобразную внутримолекулярную термическую ацилотропную перегруппировку под действием кислот (схема 4) [23].

Ацилированные кетонамины **11** по типу наблюдаемых при облучении ($\lambda_{\text{обл.}}$ 436 нм) фотопроцессов могут быть разделены на три группы:

- нефотохромные при 293 К метил- и бензилимины;
- N*-ацетил-*N*-(9-антриметил)имин, претерпевающий процесс *Z/E*-изомеризации без последующего $\text{N}\rightarrow\text{O}$ -ацилотропного переноса;
- образующие *O*-ацильные изомеры в ходе *Z/E*-фотоизомеризации и $\text{N}\rightarrow\text{O}$ -ацильного переноса циклогексил- и изопропилимины.



Кетоенамин с наиболее объёмным алкильным заместителем R = *t*-Bu существует исключительно в *O*-ацетильной форме **12**.

Процессы *Z/E*-изомеризации и N→O-ацильного переноса для кетоенаминов **11** (R = Alk) могут протекать и без облучения. При добавлении к их растворам в неполярных растворителях (гептан, толуол) органических кислот типа моно-, ди- и трихлоруксусной быстро устанавливается равновесие между *Z*- и *E*-формами, $k_{ZE} \sim 10^{-2} \text{ c}^{-1}$. Более сильные кислоты (CF₃CO₂H, сухой HCl) образуют с кетоенаминами протонированные формы **11**·H⁺, которые у соединений с наиболее объёмными заместителями (R = CH₂Ant, *цикло*-C₆H₁₁, *i*-Pr) превращаются в устойчивые протонированные формы основных *O*-ацилированных соединений за счёт N→O-переноса ацетильных групп. Однозначное отнесение указанных превращений к N→O-перегруппировкам и образованию протонированных *O*-изомеров **12**·H⁺ получено изучением ИК спектров в растворах, где наблюдается увеличение интенсивности характерной полосы валентных колебаний *O*-ацетильного карбонила 1780–1800 см⁻¹. Соединение **11** (R = CH₂Ant) обладает свойствами молекулярного переключателя флуоресцентного сигнала при изменении pH среды: если в исходной форме его люминесценция полностью ингибирована за счёт PET-эффекта ($\phi \sim 0.0025$) [24], то в образующейся протонированной *O*-ацильной форме **12**·H⁺ наблюдается интенсивная структурированная флуоресценция антраценового типа ($\lambda_{\text{макс}}$ 415 нм, ϕ 0.33, 130-кратное увеличение интенсивности). Нейтрализация протонированных *O*-ацетильных форм триэтиламино в случае R = *цикло*-C₆H₁₁, *i*-Pr происходит с образованием устойчивых *O*-ацетильных соединений **12**, в остальных случаях образуются исходные *N*-ацетильные соединения **11** (схема 4).

Таким образом, полученные фотохромные соединения представляют интерес для аккумуляции световой энергии, создания молекулярных переключателей флуоресцентного сигнала и хемосенсоров для определения катионов металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГК № 16.552.11.7024 и Совета по грантам Президента РФ (грант НШ-3233.2010.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Г. Д. Палуй, А. Э. Любарская, Б. Я. Симкин, В. А. Брень, Ю. А. Жданов, М. И. Княжанский, В. И. Минкин, Л. П. Олехнович, *Журн. орган. химии*, **15**, 1348 (1979).
2. А. Э. Любарская, Г. Д. Палуй, В. А. Брень, Ю. А. Жданов, М. И. Княжанский, В. И. Минкин, Л. П. Олехнович, *Журн. орган. химии*, **12**, 918 (1976).

3. V. I. Minkin, L. P. Olekhovich, Yu. A. Zhdanov, *Molecular Design of Tautomeric Compounds*, Kluwer Publ., Dordrecht–Boston, 1988.
4. V. I. Minkin, *Pure Appl. Chem.*, **61**, 661 (1989).
5. S. M. Aldoshin, O. A. Dyachenko, L. O. Atovmyan, V. I. Minkin, V. A. Bren, G. D. Paluy, *Z. Kristallogr.*, **159**, 143 (1982).
6. V. I. Minkin, V. A. Bren, A. E. Lyubarskaya, *Organic Photochromes*, A. V. Eltsov (Ed.), Consultants Bureau, New York, London, 1990, p. 218.
7. Л. Л. Попова, Г. Д. Палуи, А. Н. Суслов, В. А. Брень, В. И. Минкин, *Журн. физ. химии*, **53**, 587 (1989).
8. V. A. Bren, A. D. Dubonosov, L. L. Popova, V. P. Rybalkin, I. D. Sadekov, E. N. Shepelenko, A. V. Tsukanov, *ARKIVOC*, vii, 60 (2005).
9. В. П. Рыбалкин, Л. Л. Попова, А. В. Цуканов, А. Д. Дубоносов, В. А. Брень, В. И. Минкин, *Вестн. ЮНЦ РАН*, **3**, 27 (2007).
10. В. П. Рыбалкин, Л. Л. Попова, А. В. Цуканов, А. Д. Дубоносов, В. А. Брень, В. И. Минкин, *Химия высоких энергий*, **42**, 107 (2008).
11. A. D. Dubonosov, V. P. Rybalkin, L. L. Popova, A. V. Tsukanov, Yu. V. Revinsky, V. A. Bren, V. I. Minkin, *Int. J. Photoenergy*, Article ID 694196 (2009).
12. А. Д. Дубоносов, В. П. Рыбалкин, Я. Ю. Воробьева, В. А. Брень, В. И. Минкин, С. М. Алдошин, В. В. Ткачев, А. В. Цуканов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2151 (2004).
13. В. П. Рыбалкин, Я. Ю. Воробьева, Г. С. Бородкин, А. Д. Дубоносов, А. В. Цуканов, В. В. Ткачев, С. М. Алдошин, В. А. Брень, В. И. Минкин, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2690 (2005).
14. В. П. Рыбалкин, Е. Н. Шепеленко, Я. Ю. Воробьева, Г. С. Бородкин, В. А. Брень, В. И. Минкин, С. М. Алдошин, В. В. Ткачев, А. Н. Утенышев, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1706 (2003).
15. В. П. Рыбалкин, Л. Л. Попова, А. Д. Дубоносов, Е. Н. Шепеленко, Ю. В. Ревинский, В. А. Брень, В. И. Минкин, *Журн. орган. химии*, **37**, 1384 (2001).
16. В. А. Брень, А. Д. Дубоносов, О. Г. Карамов, Н. И. Макарова, В. И. Минкин, Л. Л. Попова, В. П. Рыбалкин, Н. Н. Ткалина, А. В. Цуканов, Е. Н. Шепеленко, *Журн. орган. химии*, **38**, 1755 (2002).
17. A. D. Dubonosov, V. I. Minkin, V. A. Bren, L. L. Popova, V. P. Rybalkin, E. N. Shepelenko, N. N. Tkalina, A. V. Tsukanov, *ARKIVOC*, xiii, 12 (2003).
18. В. П. Рыбалкин, А. Д. Дубоносов, Е. Н. Шепеленко, Л. Л. Попова, В. А. Брень, В. И. Минкин, *Журн. орган. химии*, **37**, 1083 (2001).
19. V. A. Bren, A. D. Dubonosov, V. I. Minkin, T. N. Gribanova, V. P. Rybalkin, E. N. Shepelenko, A. V. Tsukanov, R. N. Borisenko, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **431**, 417 (2005).
20. V. A. Bren, A. D. Dubonosov, V. I. Minkin, A. V. Tsukanov, T. N. Gribanova, E. N. Shepelenko, Y. V. Revinsky, V. P. Rybalkin, *J. Phys. Org. Chem.*, **20**, 917 (2007).
21. А. В. Цуканов, А. Д. Дубоносов, В. А. Брень, В. И. Минкин, *XTC*, 1123 (2008). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **44**, 899 (2008).]
22. A. P. de Silva, D. V. Fox, T. S. Moody, S. M. Weir, *TRENDS Biotechnol.*, **19**, 29 (2001).
23. Г. Д. Палуи, Л. М. Ситкина, А. Д. Дубоносов, В. И. Минкин, В. А. Брень, О. И. Ланцова, И. В. Грабчак, *XTC*, 466 (1988). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **24**, 381 (1988).]
24. В. А. Брень, А. Д. Дубоносов, В. И. Минкин, Л. Л. Попова, Ю. В. Ревинский, В. П. Рыбалкин, И. Е. Толпыгин, А. В. Цуканов, Е. Н. Шепеленко, *Журн. орган. химии*, **38**, 1872 (2002).

^a НИИ физической и органической химии
Южного федерального университета,
пр. Стачки, 194/2, Ростов-на-Дону 344090, Россия
e-mail: minkin@ipoc.rsu.ru

Поступило 11.11.2011

^b Южный научный центр РАН,
ул. Чехова, 41, Ростов-на-Дону 344010, Россия
e-mail: aled@ipoc.rsu.ru