

УДК 547.244:541.63:548:314:530:145

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И КОНФОРМАЦИОННАЯ ПРЕДПОЧТИТЕЛЬНОСТЬ  
2-МЕТИЛ-5-НИТРО-5-БРОМ-1,3,2-ДИОКСАБОРИНАНА  
И ЕГО КОМПЛЕКСА С ПИРИДИНОМ****Г.С. Хайбуллина<sup>1</sup>, В.В. Кузнецов<sup>1,2</sup>, Е.С. Мещерякова<sup>3</sup>, Т.В. Тюмкина<sup>3</sup>, Л.М. Халилов<sup>3</sup>**<sup>1</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет, Россия

E-mail: kuzmaggy@mail.ru

<sup>2</sup>Уфимский государственный авиационный технический университет, Россия<sup>3</sup>Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа, Россия

Статья поступила 26 июля 2014 г.

С доработки — 11 января 2015 г.

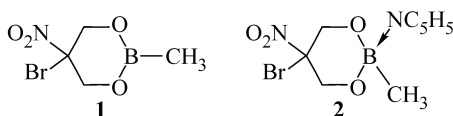
С помощью рентгеноструктурного анализа установлена молекулярная структура 2-метил-5-нитро-5-бром-1,3,2-диоксаборинана и его комплекса с пиридином. Строение полученных соединений в растворе подтверждено также данными ЯМР спектроскопии, а конформационная предпочтительность их молекул — результатами расчетов методом гибридного функционала плотности.

DOI: 10.15372/JSC20150717

**Ключевые слова:** 2-метил-1,3,2-диоксаборинан, координационная связь В—N, пиридиновый комплекс, молекулярная структура, конформер.

Интерес к шестичленным циклическим эфирам борной и замещенных борных кислот — 1,3,2-диоксаборинанам — обусловлен важным значением этих соединений в тонком органическом синтезе, комплексом практически полезных свойств (биологически активные вещества, ингибиторы коррозии, компоненты полимерных и горюче-смазочных материалов), а также особенностями строения (электронные и стерические внутримолекулярные взаимодействия) [ 1—4 ].

По данным рентгеноструктурных измерений преимущественной формой цикла обсуждаемых соединений является *софа* [ 1, 4—6 ]. Ее предпочтительность подтверждена результатами *ab initio* и DFT расчетов [ 7—10 ] и обусловлена частично двойным характером связей В—О в силу *p*— $\pi$ -сопряжения *n*-электронной пары кислорода с вакантной орбиталью атома бора [ 1 ]. Особый интерес представляет строение молекул циклических борных эфиров с полярными заместителями, в частности, с нитрогруппой. Согласно результатам рентгеноструктурного анализа молекула 2-фенил-5-нитро-5-метил-1,3,2-диоксаборинана пребывает в форме *софы* с аксиальной нитрогруппой [ 5 ]. При этом наличие предполагавшейся *a priori* внутримолекулярной координационной связи О → В с участием кислорода нитрогруппы не подтвердилось. В работе [ 11 ] на основании значений вицинальных КССВ и расчетов в приближении HF/6-31G(*d*) установлена аксиальная ориентация нитрогруппы в 2-изопропил-5-нитро-1,3,2-диоксаборинане. По данным ЯМР <sup>1</sup>N молекулы 2-изопропил-5-нитро-5-бром-1,3,2-диоксаборинана в отличие от ряда других 2,5,5-замещенных аналогов, для которых характерна быстрая интерконверсия кольца, пребывают в одной преимущественной конформации [ 12 ]. В этой связи целью настоящей работы является продолжение структурных исследований шестичленных циклических борных эфиров на примерах неописанных ранее 2-метил-5-нитро-5-бром-1,3,2-диоксаборинана (**1**) и его комплекса с пиридином (**2**).



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эфир **1** получен по стандартной методике взаимодействием диизопропилового эфира метилборной кислоты с 2-нитро-2-бромпропандиолом-1,3 [1, 12]. Продукт выделен с выходом 73 % в виде светло-желтых, почти бесцветных, кристаллов с  $T_{пл}$  45 °С. Эквимолярные (0,001 моля) количества 2-метил-5-нитро-5-бром-1,3,2-диоксаборинана **1** и пиридина растворили в хлороформе. После медленного испарения растворителя при комнатной температуре были выделены белые кристаллы комплекса **2**. Температура плавления составила 93 °С.

Рентгеноструктурный анализ проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре XCalibur Eos (графитовый монохроматор,  $MoK_{\alpha}$ -излучение,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ,  $\omega$ -сканирование,  $2\theta_{max} = 62^\circ$ ). Сбор и обработка данных проведены с помощью программы CrysAlis<sup>Pro</sup> Oxford Diffraction Ltd, версия 1.171.36.20. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода локализованы в разностном синтезе Фурье и уточнены изотропно. Расчеты выполняли по программе SHELX97 [13]. Кристаллографические детали исследованных соединений приведены в табл. 1. Эфир **1** зарегистрирован в Кембриджской базе структурных данных под № 1039773, а комплекс **2** — под № 1039782.

Спектры ЯМР зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance 400 с рабочими частотами 400,13 ( $^1H$ ) и 128,33 МГц ( $^{11}B$ ). При регистрации спектров ЯМР  $^1H$  в качестве внутреннего стандарта использовали ТМС, а для спектров  $^{11}B$  —  $BF_3 \cdot Et_2O$ . Концентрация растворов исследуемых соединений менялась в диапазоне 0,01—0,05 моль/л.

Эфир **1**, ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м.д. ( $CDCl_3$ ): 0,238 с (3H, B—CH<sub>3</sub>), 4,356—4,895 к (4H, 2CH<sub>2</sub>);  $^{11}B$ ,  $\delta$ , м.д. ( $CDCl_3$ ): 30,476 м.д. с.

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и детали рентгеноструктурного эксперимента

Параметр	1	2
Формула	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> BNO <sub>4</sub> Br	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> BN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Br
Мол. масса	223,83	302,01
Температура, К	200,2	200,2
Кристаллическая система	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/n$	$P2_1/n$
Параметры ячейки: $a, b, c, \text{ \AA}$ ; $\beta$ , град.	6,0959(5), 12,8211(9), 9,9818(9); 90,032(9)	6,4966(2), 15,0817(7), 13,2147(6); 100,943(4)
$V, \text{ \AA}^3$	780,13(11)	1271,22(10)
$Z$	4	4
$\rho_{выч}$ , мг/мм <sup>3</sup>	1,906	1,578
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	5,233	3,237
$F(000)$	440,0	604,0
Область сканирования по $\theta$ , град.	5,18—62,18	4,14—62,42
Область индексов отражений	$-4 \leq h \leq 8, -18 \leq k \leq 9, -14 \leq l \leq 12$	$-9 \leq h \leq 7, -8 \leq k \leq 21, -16 \leq l \leq 18$
Число измер. / независ. отражений	2756 / 1819 ( $R_{инт} = 0,0423$ )	6957 / 3648 ( $R_{инт} = 0,0235$ )
GOOF	0,968	0,773
$R_1$ для $I_{hkl} > 2\sigma(I)$ ; $wR_2$	0,0575; 0,1420	0,0366; 0,1017
$R_1$ для всех $I_{hkl}$ ; $wR_2$	0,0805; 0,1675	0,0697; 0,1268
$\Delta\rho_{max}$ и $\Delta\rho_{min}$ , $e/\text{ \AA}^{-3}$	1,45 и -0,99	0,36 и -0,50

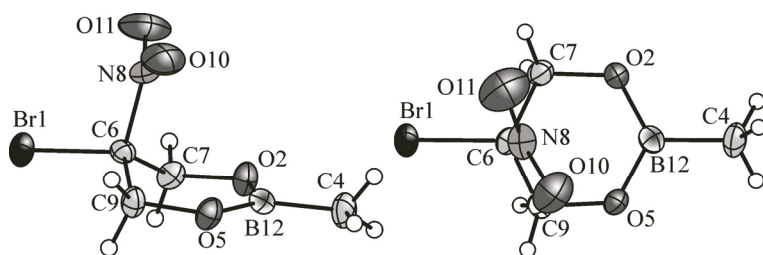


Рис. 1. Кристаллическое строение молекулы эфира **1**

Аддукт **2**, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д. ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,080 с и 0,099 с (3H, В— $\text{CH}_3$ ), 4,155—4,786 к (4H,  $2\text{CH}_2$ ), 7,469—8,655 м (5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ );  $^{11}\text{B}$ ,  $\delta$ , м.д. ( $\text{CDCl}_3$ ): 12,496—22,913 с (в зависимости от концентрации раствора).

Компьютерное моделирование конформационного поведения молекул эфира **1** и его комплекса **2** проводили в рамках программного обеспечения пакета ПРИРОДА [14] с помощью гибридного DFT-приближения PBE/3z, корректность использования которого в конформационном анализе соединений данного класса была показана ранее [4]. Оно осуществлялось путем оптимизации геометрии конформеров *Ca*, *Ce*, *Ke* и *Ka*, предварительно рассчитанной в полуэмпирическом приближении AM1 (пакет HyperChem [15]), при сканировании внутрциклических торсионных углов OCCC либо OBOC в пределах  $\pm 50^\circ$ . Зависимость энергии аксиального конформера *софы* эфира **1** от торсионного угла Br—C—N—O получена в рамках приближения PBE/3z при его сканировании от  $90$  до  $270^\circ$ . Принадлежность стационарных точек поверхности потенциальной энергии к минимумам подтверждали отсутствием мнимых частот, а к переходным состояниям — наличием одной мнимой частоты в соответствующем гессиане.

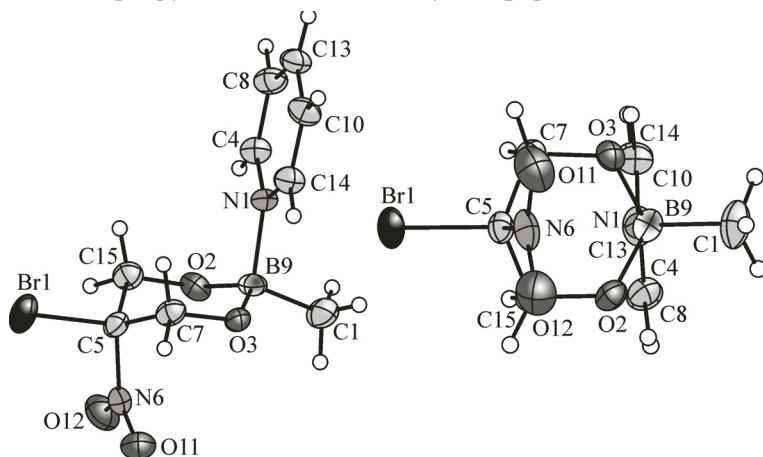
#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что структура молекулы эфира **1** отвечает форме, близкой к *софе* с аксиально ориентированной нитрогруппой (рис. 1). Для гетероатомного фрагмента кольца характерны ожидаемые длины связей В—О (1,370—1,373 Å) и значения валентных углов, близкие к  $120^\circ$  [1, 4—6] (табл. 2).

Нитрогруппа, в отличие от 5-нитро-5-метиланалога [5], ориентирована не ортогонально плоскости симметрии молекулы, проходящей через атомы бора и брома, а повернута примерно на  $27^\circ$ . Вероятно, по этой причине наблюдается различие в длинах связей N8—O10 и N8—O11 (1,202 и 1,220 Å), которые вместе с тем являются типичными для нитросоединений [16, 17]. Длина связи C—N (1,541 Å) несколько короче установленной в работе [5] (1,552 Å).

Структура комплекса **2** отвечает форме *кресла* (рис. 2). При этом наблюдается заметное увеличение длин связей В—О (1,449—1,451 Å) и В— $\text{CH}_3$  (1,586 Å), характерное для молекул с четырехвалентным атомом бора [1], а валентные углы в гетероатомном фрагменте кольца приближаются к  $109$ — $110^\circ$  (см. табл. 2).

Нитрогруппа, как и в молекуле эфира **1**, занимает аксиальное положение. При этом она



ориентирована ортогонально осевой плоскости симметрии молекулы, проходящей через атомы бора и брома, поэтому обе связи N—O, в отличие от соединения **1**, одинаковы по величине. Значения длины связи C— $\text{NO}_2$  в обоих соединениях близки. Пиридиновый фрагмент также ориентирован аксиально и ортогонален

Рис. 2. Кристаллическое строение аддукта **2**

Т а б л и ц а 2

Избранные длины связей  $r(\text{Å})$ , а также валентные и торсионные углы  $\varphi$  (град.) молекул эфира **1** и комплекса **2**

Длина связи, Å		Валентный угол, град.		Торсионный угол, град.		Длина связи, Å		Валентный угол, град.		Торсионный угол, град.	
Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент
Эфир <b>1</b>											
C4—B12	O2—B12—C4	O2—B12—O5—C9	N8—O11	N8—C6—Br1	B12—O5—C9—C6	1,569   1,554(8)	119,0   119,1(5)	3,6   -1,26(14)	1,227   1,220(7)	105,1   107,1(3)	-27,6   -20,49(3)
B12—O2	O2—B12—O5	O5—B12—O2—C7	N8...B12	O10—N8—O11	Br1—C6—C7—O2	1,385   1,370(6)	121,9   121,5(5)	-3,7   -7,12(9)	3,305   3,187(2)	126,5   123,9(5)	-173,1   -178,22(15)
B12—O5	O5—B12—C4	C4—B12—O5—C9	O10...O5	O10—N8—C6	Br1—C6—N8—O10	1,385   1,373(7)	119,1   119,4(5)	-176,7   -176,09(4)	3,219   2,941(3)	116,7   119,1(5)	89,5   117,166(6)
C6—N8	B12—O5—C9	C4—B12—O2—C7	O11...O2	O11—N8—C6	Br1—C6—N8—O11	1,581   1,541(6)	120,8   122,1(4)	176,7   175,55(6)	3,219   3,323(3)	116,7   116,9(5)	-89,5   -65,346(6)
N8—O10	B12—O2—C7	B12—O2—C7—C6				1,227   1,202(6)	120,9   119,7(4)	27,7   35,65(4)			
Комплекс <b>2</b>											
C1—B9	C7—O3—B9	O3—B9—O2—C15	N6—O12	O3—B9—N1	B9—O2—C15—C5	1,603   1,586(4)	117,8   118,05(18)	36,0   41,72(3)	1,228   1,212(3)	104,7   106,70(18)	-45,3   -51,40(14)
B9—N1	O2—B9—O3	O2—B9—O3—C7	C5—N6	O2—B9—N1	C15—O2—B9—N1	1,754   1,661(3)	116,2   114,0(2)	-36,0   -38,99(13)	1,572   1,537(3)	104,7   105,89(18)	-79,0   -75,29(3)
B9—O2	C15—O2—B9	C7—O3—B9—N1	N6...B9	O12—N6—C5	C15—O2—B9—C1	1,455   1,449(3)	117,7   117,20(19)	79,0   77,56(3)	3,499   3,384(12)	116,9   117,6(2)	167,7   168,19(7)
B9—O3	O3—B9—C1	C7—O3—B9—C1	O11...O3	O11—N6—C5	Br1—C5—N6—O11	1,455   1,451(3)	112,5   111,0(2)	-167,7   -165,62(4)	3,179   3,064(10)	116,9   117,6(2)	-89,4   -88,967(3)
N6—O11	O2—B9—C1	B9—O3—C7—C5	O12...O2	O12—N6—O11	Br1—C5—N6—O12	1,228   1,212(3)	112,5   111,3(2)	45,2   46,38(18)	3,180   2,980(10)	126,3   124,8(3)	89,2   90,421(3)

плоскости симметрии бор—бром. Длина координационной связи  $B \leftarrow N$  составляет 1,661 Å (см. табл. 2). Это значение достаточно близко к величине связи  $B \leftarrow N$  в диэтаноламиновых борных эфирах (1,670 Å) [ 1, 18 ] и аддуктах аминов с триорганилбороксинами [ 19 ].

Данные спектроскопии ЯМР  $^1H$ , характеризующие конформационное поведение молекул соединений **1** и **2** в растворе, свидетельствуют об отсутствии искажений конформации эфирного гетероциклического кольца. На это указывает хорошо разрешенный квартет метиленовых протонов цикла, в обоих случаях образующих классическую *AB*-систему, аналогичную наблюдаемой для 2-изопропил-5-нитро-5-бром-1,3,2-диоксаборинана [ 1, 12 ]. Такой характер спектров указывает на реализацию канонических форм *кресла* либо *софы*. Следует также отметить, что в спектре аддукта **2** наблюдаются два сигнала протонов метильной группы у бора ( $\Delta\delta$  0,019 м.д.), отвечающих возникающему в растворе равновесию между комплексом **2** и свободной молекулой эфира **1**.

В спектре ЯМР  $^{11}B$  эфира **1** в  $CDCl_3$  наблюдается единственный сигнал при 30,476 м.д. Это — обычный химический сдвиг ядра  $^{11}B$  в соединениях данного класса [ 1 ]. Он указывает на отсутствие формирования каких-либо комплексов по атому бора, включая и самоассоциацию молекул 2-метил-5-нитро-5-бром-1,3,2-диоксаборинана в растворе. В то же время в спектре ЯМР  $^{11}B$  эфира **1** в  $CDCl_3$  с добавкой дейтеропиридина помимо малоинтенсивного слабopольного сигнала при  $\delta$  32,467 м.д. наблюдается сигнал большой интенсивности при 12,496 м.д., свидетельствующий о формировании комплекса с пиридином ( $N \rightarrow B$ ). Похожий характер имеет спектр ЯМР  $^{11}B$  пиридинового комплекса **2** в  $CDCl_3$ , где в зависимости от разбавления раствора наблюдается сдвиг сигнала координационного связанного ядра  $^{11}B$  в интервале 12,496—

Энергетические параметры конформационных превращений молекул эфира **1** и комплекса **2**  
(данные РВЕ/3z) ( $E_0$  — в Хартри,  $\Delta H$ ,  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta G^\ddagger$  — в ккал/моль,  $\Delta S$  и  $\Delta S^\ddagger$  — в кал/моль·К)

Соединение	Конформер	$-E_0$ (с учетом ZPE)	$\Delta E_0^0$ ( $\Delta E_0^\ddagger$ )	$\Delta H_{298}^0$ ( $\Delta H_{298}^\ddagger$ )	$\Delta G_{298}^0$ ( $\Delta G_{298}^\ddagger$ )	$\Delta S_{298}^0$ ( $\Delta S_{298}^\ddagger$ )
<b>1</b>	<i>Ce</i>	3110,455450	1,4	1,4	2,9	-5,2
	<i>Ca</i>	3110,457734	0	0	0	0
	ПС	3110,447402	(6,5)	(5,9)	(8,5)	(-8,5)
	ПС (a-NO <sub>2</sub> )	3110,453391	(2,7)	(1,6)	(6,4)	(-16,1)
<b>2</b>	<i>Ke</i>	3358,431534	3,4	3,4	3,0	1,3
	<i>Ka</i>	3358,437017	0	0	0	0
	2,5- <i>T</i>	3358,433768	2,0	2,0	1,7	1,0
	ПС-1	3358,431765	(3,3)	(2,9)	(3,4)	(-1,8)
	ПС-2	3358,430374	(4,2)	(3,8)	(4,6)	(-2,6)

22,913 м.д. Наблюдаемый характер сигналов подтверждает данные ЯМР <sup>1</sup>H и свидетельствует о существовании динамического равновесия между молекулой свободного борного эфира и его комплекса с пиридином в растворе.

Результаты моделирования конформационных превращений молекул соединений **1** и **2** с помощью DFT-приближения РВЕ/3z (пакет ПРИРОДА [ 14 ]) в целом согласуются с данными эксперимента и свидетельствуют о практически полном смещении равновесия в сторону одного конформера. На поверхности потенциальной энергии эфира **1** выявлены только два минимума (*Ca* и *Ce*), а также переходное состояние (ПС) между ними (конформация 2,5-*твист*-формы, 2,5-*T*). В случае аддукта **2** установлено существование трех минимумов: *Ka*, *Ke* и 2,5-*T*; переходным состояниям отвечают формы несимметричной ванны (*HB*, ПС-1) и полукресла (*ПК*, ПС-2). Здесь наблюдается полное сходство с конформационными превращениями ближайших неборных аналогов — 1,3-диоксанов [ 20 ].

Согласно данным расчета (табл. 3), формы *Ca* и *Ka* являются главными минимумами на поверхности потенциальной энергии. При этом конформер *Ca* характеризуется строго ортогональным расположением нитрогруппы; ее внутреннее вращение согласно результатам компьютерного моделирования связано с преодолением заметного потенциального барьера; переходное состояние ПС (a-NO<sub>2</sub>) отвечает конформации с бисектральной ориентацией аксиальной нитрогруппы (см. табл. 3 и рис. 3). Аналогичная зависимость наблюдается и для 5,5-динитро-

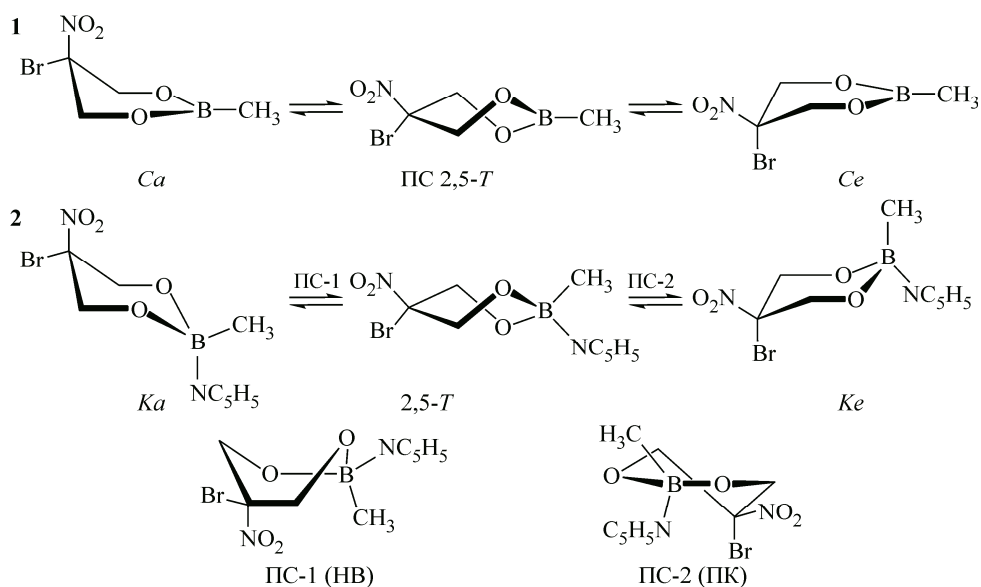
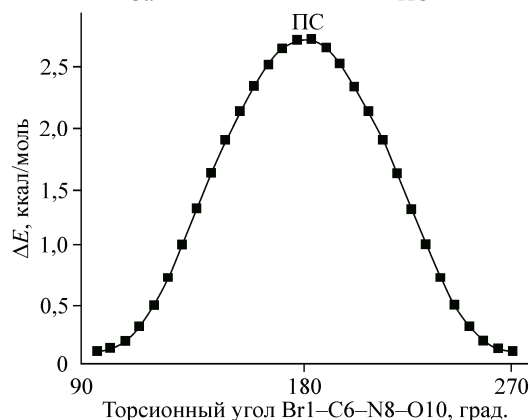
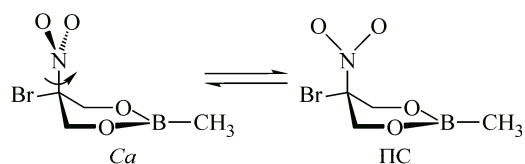


Рис. 3. Зависимость энергии конформера *Ca* эфира **1** от торсионного угла Br—C—N—O при вращении аксиальной нитрогруппы вокруг связи C—N (данные РВЕ/3z, 0 К)



1,3-диоксана [20]. Вероятно, с этим (помимо того, что расчет выполнен для газовой фазы) и связаны основные различия в длинах связей, а также валентных и торсионных углах по сравнению с данными рентгеноструктурного эксперимента (см. табл. 2).

Наименее стабильным в случае комплекса **2** оказался конформер *Ke*, уступающий форме 2,5-*T*. Вероятно, основной причиной выгодности аксиального расположения нитро- и пиридинового заместителей являются гомоаномерные эффекты в насыщенных шестичленных гетероциклах, подробно рассмотренные в работах [21, 22].

Различия в энергии с альтернативными конформерами ( $\Delta G_{298}^0$ ) составляют от 1,7 до 3,4 ккал/моль.

И хотя потенциальные барьеры перехода между минимумами на ППЭ относительно невелики, заселенность всех форм кроме *Ca* (эфир **1**) и *Ka* (аддукт **2**) очень мала. В частности, расчет относительного содержания конформеров *Ca* и *Ce* ( $\Delta G^0 = -RT \ln Ca/Ce$ ) показывает, что при 298 К концентрация формы *Ce* эфира **1** составляет около 0,8 %.

Таким образом, экспериментальные и расчетные результаты подтверждают молекулярную структуру исследованных соединений **1** и **2** в кристаллической фазе, а также их конформационную однородность в растворе. Изменение конфигурации атома бора с планарной на тетраэдрическую приводит к утрате частично двойного характера связей В—О, вследствие чего форма *софы* переходит в *кресло*, однако это не влияет на положение заместителей, в частности, на ориентацию нитрогруппы в алифатической части кольца.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части госзадания образовательным организациям высшего образования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грень А.И., Кузнецов В.В. Химия циклических эфиров борных кислот. – Киев: Наукова думка, 1988.
2. Кузнецов В.В. Успехи органического катализа и химии гетероциклов. – М.: Химия, 2006.
3. Rossi K., Pihlaya K. // Acta Chem. Scand. – 1985. – **B39**. – P. 671.
4. Кузнецов В.В. // Журн. орг. химии. – 2014. – **50**. – С. 1247.
5. Kliegel W., Preu L., Rettig S.J., Trotter J. // Can. J. Chem. – 1986. – **64**. – P. 1855.
6. Matsubara H., Tanaka T., Takai Y., Sawada M., Seto K., Imazaki H., Takahashi S. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1991. – **64**. – P. 2103.
7. Валиахметова О.Ю., Кузнецов В.В. // Журн. общ. химии – 2010. – **80**. – С. 766.
8. Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // Журн. общ. химии. – 2009. – **79**. – С. 930.
9. Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // Химия гетероцикл. соед. – 2010. – С. 1245.
10. Кузнецов В.В. // Журн. орг. химии – 2012. – **48**. – С. 751.
11. Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // Журн. общ. химии. – 2010. – **80**. – С. 576.
12. Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // Химия гетероцикл. соед. – 2007. – С. 1860.
13. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**. – P. 112.
14. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. // Изв. АН. Сер. хим. – 2005. – С. 804.
15. HyperChem 8.0. <http://www.hyper.com>.
16. Nordenson S., Skramstad J., Fløtra E. // Acta Chem. Scand. – 1984. – **B38**. – P. 461.
17. Trotter J. // Tetrahedron. – 1960. – **8**. – P. 13.
18. Rrettig S., Trotter J. // Can. J. Chem. – 1975. – **53**. – P. 1393.
19. Yalpani M., Boese R. // Chem. Ber. – 1983. – **116**. – P. 3347.
20. Хайбуллина Г.С., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // Журн. орг. химии. – 2014. – **50**. – С. 735.
21. Alabugin I.V. // J. Org. Chem. – 2000. – **65**. – P. 3910.
22. Alabugin I.V., Manoharan M., Zeidan T.A. // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – **125**. – P. 14014.