

УДК 547.26'118

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА  
1-(2-ГИДРОКСИЭТИЛ)-1,2-ДИГИДРО-3,4,6-ТРИМЕТИЛ-2-  
ОКСОПИРИМИДИНИЙОДИДА — ПРОДУКТА N-АЛКИЛИРОВАНИЯ КСИМЕДОНА****И.А. Литвинов, Ю.К. Воронина, И.В. Галяметдинова, М.С. Шашин,  
В.Э. Семенов, В.С. Резник***Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия*  
E-mail: juliavoronina@mail.ru*Статья поступила 3 апреля 2015 г.*

Методом рентгеноструктурного анализа установлена структура иодметилата ксимедона. Проведен сравнительный анализ молекулярной и кристаллической структуры изученного соединения в сравнении с ксимедоном, данные РСА для которого получены ранее. Проанализирована молекулярная и электронная структура обоих соединений и нековалентные взаимодействия в ионной паре иодметилата ксимедона по данным квантово-топологических расчетов. Показано, что наличие аниона иода приводит к увеличению делокализации  $\pi$ -электронной плотности внутри гетероциклического фрагмента, перераспределению зарядов внутри молекулы и, как следствие, к значительным различиям в кристаллических упаковках.

DOI: 10.15372/JSC20160318

**Ключевые слова:** ксимедон, молекулярная структура, кристаллическая структура, нековалентные взаимодействия, Г...л взаимодействия, электронная структура, топологический анализ.

**ВВЕДЕНИЕ**

Ксимедон, 1-(2-гидроксиэтил)-1,2-дигидро-4,6-диметил-2-оксопиримидин (**1**) — оригинальный отечественный препарат, введенный в Фармакопею РФ в 1993 г. Ксимедон ускоряет процессы регенерации тканей, улучшает региональное кровообращение, нормализует иммунную систему, стимулирует эритро- и лейкопоз, оказывает противовоспалительное и антимикробное действие [1, 2]. Широким спектром активности обладают и разнообразные производные и аналоги ксимедона.

Ранее нами была установлена молекулярная и кристаллическая структура ксимедона [3]. В настоящей статье мы описываем структуру и анализируем нековалентные взаимодействия в кристаллах производного соединения **1** — 1-(2-гидроксиэтил)-1,2-дигидро-3,4,6-триметил-2-оксопиримидинийиодида (**2**) — продукта алкилирования ксимедона иодистым метилом (рис. 1).

Так как данное соединение обладает потенциальной биологической активностью, особый интерес представляет изучение нековалентных взаимодействий, реализующихся как в кристалле, так и в свободном состоянии. Этот интерес объяс-

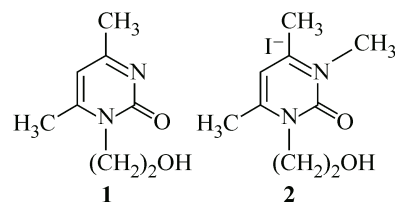


Рис. 1. Структурные формулы соединений **1** и **2**

няется важнейшей ролью нековалентных взаимодействий в формировании структуры соединений, в том числе и биологических [4, 5], и в биохимических процессах [6]. Структура исследованного соединения представляет собой ионную пару, в которой в качестве катиона выступает гетероциклическая система. Это приводит к реализации в кристаллах анион... $\pi$  взаимодействий между анионом иода и положительно заряженной частицей метилата ксимедона. Анализ взаимодействий такого типа проведен рядом исследователей [7—16], которые показали, что данные взаимодействия реализуются как в кристаллах [17, 18], так и в газовой фазе [7, 19] и их энергия составляет порядка 4—12 кДж/моль [19—23]. Анион... $\pi$ -взаимодействия в основном образованы за счет электростатической составляющей и ионно-поляризационных сил [8, 9], однако более подробный анализ систем с фторид-, хлорид- и бромид-анионами [23, 24] показал, что значительный вклад в формирование данных взаимодействий также вносит перенос заряда. Топологический анализ анион— $\pi$ -взаимодействий [12, 25, 26] показал, что такие взаимодействия, являясь по сути взаимодействиями LP... $\pi$  типа, в рамках теории Бейдера могут описываться как одной критической точкой, так и несколькими в зависимости от взаимного расположения взаимодействующих частиц [26].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез 1-(2-гидроксиэтил)-1,2-дигидро-3,4,6-триметил-2-оксопиримидинийиодида (2).** Раствор смеси 20 г (119,0 ммоль) ксимедона (1) и 25,2 г (177,5 ммоль)  $\text{CH}_3\text{I}$  в 150 мл  $\text{CH}_3\text{CN}$  выдерживали в течение трех недель в темноте при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отфильтровывали и сушили в вакууме (9 Торр). Получили 28,6 г (77 %) соединения 2,  $T_{\text{пл}}$  172—173 °С. Найдено, %: С 34,92, Н 4,80, I 40,95, N 9,06.  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{IN}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 34,85, Н 4,88, I 40,92, N 9,03. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3342, 3043, 2987, 2939, 1716, 1615, 1568, 1483, 1454, 1433, 1396, 1367, 1336, 1279, 1245, 1199, 1187, 1129, 1090, 1054, 1030, 964, 876, 839, 759, 688, 625, 554. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 2,67 (с, 3H, Me); 2,73 (с, 3H, Me); 3,64 (с, 3H,  $\text{N}_{\text{имп}}\text{CH}_3$ ); 3,74—3,77 (м, 2H,  $\text{N}_{\text{имп}}\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 4,20—4,23 (т, 2H,  $\text{N}_{\text{имп}}\text{CH}_2$ ,  $J = 5,5$  Гц); 7,08 (с, 1H,  $\text{C}(5)_{\text{имп}}\text{H}$ ).

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  для соединения 2 регистрировали на Фурье-спектрометре Avance 400 (Bruker) с рабочей частотой 400 МГц в  $\text{DMSO}-d_6$  при температуре 30 °С. В качестве внутреннего стандарта использовали  $\text{Me}_4\text{Si}$ . ИК спектр регистрировали в таблетке с KBr на Фурье-спектрометре Vector-22 (Bruker) при стандартных условиях в диапазоне 4000—400  $\text{cm}^{-1}$  при разрешении 1  $\text{cm}^{-1}$ .

**Рентгеноструктурные исследования** кристаллов соединения 2 проведены на дифрактометре Bruker SMART Apex II (графитовый монохроматор,  $\lambda_{\text{MoK}\alpha}$  0,71073 Å, температура 296(2) К,  $\omega$ -сканирование). Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры приведены в табл. 1. Структура расшифрована прямым методом по программе SHELXS [27]. Неводородные атомы уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении по программе SHELXL-97 [28]. Атомы водорода помещены в вычисленные положения и уточнялись по модели наездника. Все расчеты проведены с помощью программ WinGX [29] и APEX2 [30]. Рисунки выполнены с помощью программы PLATON [31].

Данные PCA структуры депонированы в Кембриджском банке структурных данных, регистрационный номер 1056067.

**Квантово-химические расчеты** молекулы 1 и ионной пары 2 выполнены в рамках теории функционала плотности с помощью пакета программ Gaussian03 [32]. Оптимизацию геометрии выполняли без ограничений по симметрии. Использовали гибридный функционал PBE0 [33] и стандартный базисный набор 6-31G(d,p). Топологический анализ функции распределения электронной плотности выполнен в рамках теории "Атомы в молекулах" с использованием программы AIMAll [34]. Критические точки связей рассчитаны на основе волновых функций, полученных из квантово-химических расчетов с оптимизацией геометрии. Заряды на атомах определены при интегрировании электронной плотности по атомным бассейнам в рамках теории AIM.

Т а б л и ц а 1

Параметры кристалла соединения **2** и условия рентгеноструктурного эксперимента

Параметр	<b>2</b>
Цвет, габитус	Бесцветные, призматической формы
Брутто-формула	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> IN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Молекулярный вес	310,13
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Параметры элементарной ячейки: <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å; β, град.	7,1444(9), 13,903(2), 12,258(2); 104,783(1)
Объем, Å <sup>3</sup> ; <i>Z</i>	1177,3(3); 4
Плотность (выч.), г/см <sup>3</sup>	1,750
Коэффициент поглощения μ <sub>Mo</sub> , см <sup>-1</sup>	27,0
Учет поглощения	Эмпирический (мультискан)
<i>F</i> (000)	608
Измерено отражений, <i>R</i> (int)	8711, 0,0494
Число наблюдаемых независимых отражений с <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	2024
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )) / <i>wR</i> <sub>2</sub> (по всем отражениям)	0,0435 / 0,1139
Параметр подгонки (goodness of fit)	1,163
Число уточняемых параметров	129
Интервал θ, град.	-3 < θ < 26,00
<i>T</i> <sub>min</sub> / <i>T</i> <sub>max</sub> ,	0,6875 / 0,7740
Область измерений по индексам	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Максимальный и минимальный пики, е/Å <sup>3</sup>	0,712 и -1,878

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Геометрия молекулы ксимедона **1** и гетероциклического катиона в его N-метилпроизводном **2** в кристаллах практически одинакова: оксопиримидиновые кольца в них плоские, гидроксиэтильные заместители при атомах N1 имеют *goid*—*goid*-конформацию (или синклиральную конформацию вдоль связей N1—C7 и C7—C8, *sc*—*sc*-форма) (см. торсионные углы в табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Основные геометрические параметры молекул **1** и **2** по данным PCA и квантово-химических расчетов: длины связей *d* (Å), торсионные углы τ (град.), эллиптичности связей ε

Параметр	Молекула <b>1</b>			Молекула <b>2</b>		
	<i>d</i> , Å		ε, расч.	<i>d</i> , Å		ε, расч.
	PCA	расч.		PCA	расч.	
N(1)—C(2)	1,411(4)	1,411	0,11	1,390(6)	1,392	0,37
C(2)—N(3)	1,361(4)	1,361	0,10	1,394(5)	1,398	0,35
N(3)—C(4)	1,309(4)	1,309	0,10	1,348(6)	1,368	0,14
C(4)—C(5)	1,399(5)	1,399	0,18	1,365(7)	1,415	0,31
C(5)—C(6)	1,349(5)	1,349	0,31	1,378(6)	1,361	0,69
C(6)—N(1)	1,361(4)	1,361	0,06	1,348(6)	1,373	0,28
	τ*					
C(2)—N(1)—C(7)—C(8)	-74,5(4)			76,8(5)		
N(1)—C(7)—C(8)—O(1)	-61,3(4)			65,8(5)		

\* Поскольку абсолютная структура кристалла **1** не установлена, знаки торсионных углов могут быть инвертированы.

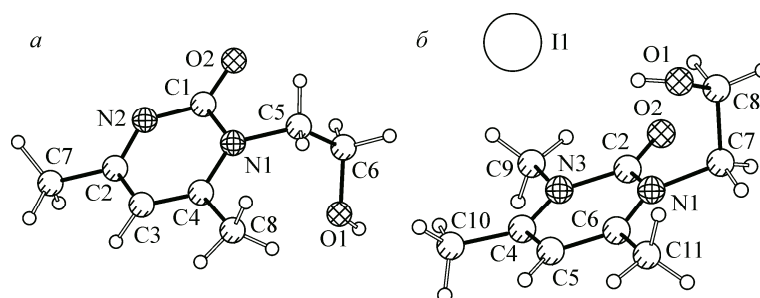


Рис. 2. Геометрия молекулы **1** (а) и катион-анионной пары **2** (б) в кристаллах

Длины связей в молекулах **1** и **2** находятся в пределах, характерных для соответствующих типов связей [35]. Однако проведенный анализ распределения длин связей внутри гетероциклического фрагмента указывает на то, что в катионе **2** делокализация связей в пиримидиновом кольце более выражена, чем в молекуле **1** (см. табл. 2, рис. 2 (нумерация атомов в молекуле **1** приведена в соответствии с нумерацией в структуре **2**)). Аналогичные данные получаются при топологическом анализе изученных молекул по данным квантово-химических расчетов для изолированных молекул: при сохранении распределения длин связей внутри гетероцикла величины эллиптичности связей в катионе значительно выше соответствующих величин в ксимедоне, что соответствует значительно большему вкладу  $\pi$ -компоненты в соответствующие связи.

Различия в кристаллической структуре соединений **1** и **2** начинаются уже на стадии образования супрамолекулярного синтона, что объясняется наличием в молекуле **1** большего числа потенциальных центров водородного связывания по сравнению с молекулами N-метилированного соединения **2**. Так, нецентросимметричные кристаллы соединения **1**, кристаллизующиеся в пространственной группе  $P2_1$ , формируются из бесконечных зигзагообразных цепочек, образованных за счет водородных связей  $O1-H1 \dots N2'$  (табл. 3). Цепочки связаны  $C3N2 \dots O2'$  взаимодействиями в гофрированный слой, расположенный параллельно плоскости  $c0b$  (рис. 3, а). Трехмерная структура формируется за счет более слабых  $C8N11 \dots \pi$  (расстояние от атома водорода до центра цикла  $2,85(5) \text{ \AA}$ , угол  $C8-N11-Cg$   $136(4)^\circ$ , расстояние до плоскости цикла  $2,77 \text{ \AA}$ ) и  $lp \dots \pi$  взаимодействий (см. рис. 3, б). При этом если в  $CN \dots \pi$  взаимодействиях в качестве  $\pi$ -системы выступает гетероцикл молекулы, связанной геометрическим преобразованием  $1+x, y, z$ , то  $lp \dots \pi$  образуется между неподеленной парой атома кислорода гидроксильной группы и  $\pi$ -системой карбонильной группы молекулы  $1-x, 1/2+y, 2-z$  (расстояние  $O1-C1'$  составляет  $3,202(5) \text{ \AA}$ ,  $O1-O2'$   $3,598(5) \text{ \AA}$ ). При этом геометрические параметры  $lp \dots \pi$  взаимодействия свидетельствуют о его значительной энергии [36].

Т а б л и ц а 3

Параметры водородных связей в кристаллах соединений **1** и **2** по данным РСА

Водородная связь	Преобразование симметрии	D—H, Å	H...A, Å	D...A, Å	D—H...A, град.
<b>1</b>					
$O1-H1 \dots N2'$	$-x, 1/2+y, 2-z$	0,87(5)	2,11(5)	2,920(4)	156(5)
$C3-N2 \dots O2'$	$x, y, -1+z$	1,02(5)	2,42(5)	3,373(4)	157(4)
$C6-H5 \dots O2$	Внутримолекулярная	1,07(5)	2,56(6)	3,062(4)	108(4)
<b>2</b>					
$O1-H1 \dots I1$	Внутримолекулярная	0,82	2,74	3,530(4)	163
$C8-H81 \dots O2$	Внутримолекулярная	0,97	2,58	3,096(6)	113
$C9-H92 \dots O2$	Внутримолекулярная	0,96	2,23	2,695(6)	109
$C10-H101 \dots O2'$	$-1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$	0,96	2,52	3,185(6)	126
$C10-H103 \dots O1'$	$1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$	0,96	2,55	3,444(7)	155

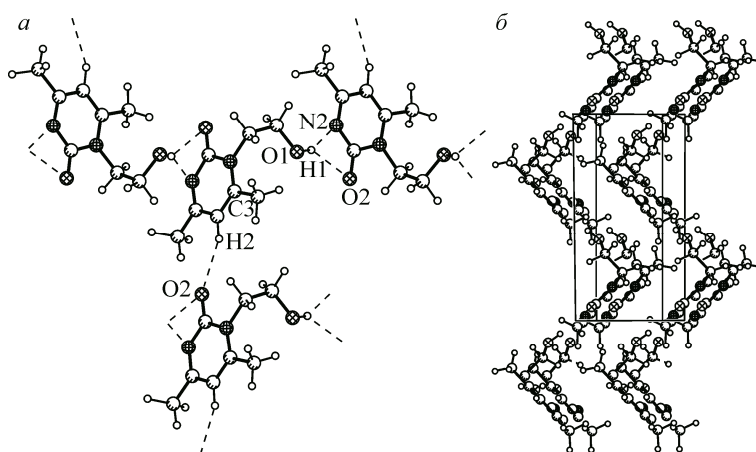


Рис. 3. Фрагмент гофрированного слоя, образованного за счет водородных связей в кристалле **1** (а), упаковка молекул в кристалле **1** (б)

Несмотря на то, что химически иодметилат ксимедона всего лишь производное ксимедона, их молекулярная, электронная и, как следствие, кристаллическая структуры сильно отличаются. Как уже обсуждалось выше, по данным РСА и квантово-химических расчетов, в соединении **2** наблюдается большая степень делокализации  $\pi$ -электронной плотности в гетероцикле. По-видимому, это объясняется как существованием гетероцикла в виде катиона, так и электронным влиянием достаточно большого аниона  $\Gamma$ .

Кристаллы иодметилата ксимедона — центросимметричные, пространственная группа  $P2_1/n$ . Молекулярная и кристаллическая структура этого соединения определяется в основном иодид-ионом, образующим целый ряд нековалентных взаимодействий. Так, по данным РСА, анион и катион, помимо электростатического взаимодействия, удерживаются вместе водородной связью между атомом водорода гидроксильной группы и анионом иода (рис. 4, а, см. табл. 3). Однако при подробном рассмотрении кристаллической упаковки видно, что взаимное расположение аниона и гетероциклического фрагмента катиона таково, что можно предполагать наличие  $I \dots \pi$  взаимодействия. Несмотря на то, что расстояние между иодом и центроидом гетероцикла составляет  $3,773 \text{ \AA}$ , что значительно больше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов иода и углерода или азота [37], в нашем случае иод находится в состоянии аниона, и, следовательно, его радиус превышает ван-дер-ваальсов. Кратчайшие расстояния реализуются с атомами N3 ( $3,742 \text{ \AA}$ ) и C2 ( $3,814 \text{ \AA}$ ), а расстояние до плоскости гетероцикла составляет  $3,678 \text{ \AA}$ . Таким образом, можно говорить о реализации  $I p \dots \pi$  взаимодействия между анионом иода и катионом метилксимедона. Для проверки предположения о реализации этого взаимодействия было проведено квантово-химическое исследование структуры данной ионной пары с последующим топологическим анализом функции распределения электронной плотности в рамках теории Р. Бейдера "Атомы в молекулах" [38].

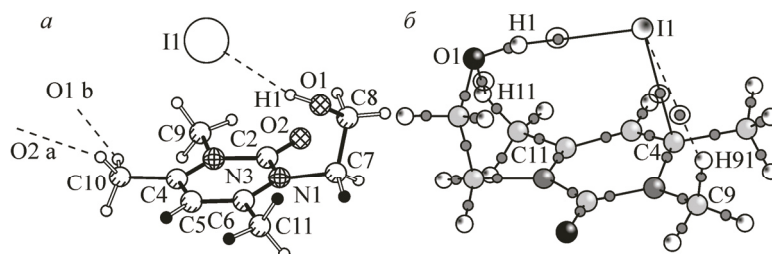


Рис. 4. Нековалентные взаимодействия в ионной паре **2** по данным РСА (а) и квантово-химических расчетов и топологического анализа (б) (кружочками выделены КТ (3, -1) нековалентных связей)



Т а б л и ц а 4

Нековалентные взаимодействия в ионной паре **2** по данным квантово-химических расчетов и топологического анализа

Взаимодействие	$\rho(r)$ , е/Å <sup>3</sup>	$\nabla^2\rho(r)$ , е/Å <sup>5</sup>	$h_e(r)$ , ат. ед.	$-v(r)$ , ат. ед.	$E_{\text{вз}}$ , ккал/моль
C11H11...O1	+0,007044	+0,045783	0,002753	-0,005941	1,86
I1—C4	+0,034672	+0,073622	-0,002112	-0,014182	4,45
C9H91...I1	+0,006425	+0,030939	0,002038	-0,003660	1,15
O1H1...I1	+0,019029	+0,055186	-0,000894	-0,012008	3,77

Т а б л и ц а 5

Заряды на атомах (е) в соединениях **1** и **2** по данным квантово-химических расчетов

Соединение	N1	C2	N3	C4	C5	C6	Соединение	N1	C2	N3	C4	C5	C6
<b>1</b>	-1,27	1,84	-1,24	0,69	-0,03	0,51	<b>2</b>	-1,41	1,85	-1,41	0,33	0,43	0,19

В результате проведенных расчетов критическая точка связи была локализована между иодом и атомом углерода C4, что, в принципе, не противоречит способам описания  $lp \dots l$  взаимодействия в рамках теории Бейдера [39], согласно которым оно может описываться одной или двумя критическими точками связи с любым атомом, входящим в состав цикла, причем необязательно с тем, с которым наблюдается кратчайшее расстояние. Таким образом, по данным топологического анализа данная ионная пара стабилизируется четырьмя нековалентными взаимодействиями (см. рис. 4, б, табл. 4), причем топологические характеристики в точках (3, -1) указывают, что взаимодействия I...π и O1H1...I1 образованы по смешанному типу, в то время как взаимодействия C11H11...O1 и C9H91...I1 образованы по типу закрытых оболочек. Энергия каждого взаимодействия была рассчитана в соответствии с корреляцией Лекомта—Эспинозы [40], которая применима не только к классическим водородным связям, как показали авторы оригинальной статьи, но и более слабым взаимодействиям, в том числе и образованным по смешанному типу [41—43].

Таким образом, наиболее сильными нековалентными взаимодействиями в ионной паре являются OH...I и I...π, энергия которых составляет 3,77 и 4,45 ккал/моль соответственно. Судя по тому, что геометрия ионной пары не претерпевает значительных изменений при переходе от свободного состояния к кристаллу, обнаруженные взаимодействия сохраняются в обеих фазах.

Другим интересным моментом, обнаруженным при проведении топологического анализа, является изменение заряда на гетероциклическом фрагменте, необъяснимое с точки зрения перехода его в состояние катиона. Так, если в молекуле ксимедона он составляет 0,5 е, то в иодметилате ксимедона заряд на гетероциклическом фрагменте составляет -0,02 е, при этом изменение заряда сопоставимо на всех атомах (от 0,01 е на атоме C2 до 0,46 е на атоме C5) (табл. 5), хотя критическая точка и связевый путь с иодид-ионом локализуется только у атома C4. Также следует отметить, что изменение заряда на атоме N3, у которого в соединении **2** появляется метильный заместитель, имеет среднее значение. По-видимому, появление отрицательного заряда на пиримидиновом цикле сравниваемых молекул, как и большая делокализация электронной плотности внутри цикла, отмеченная выше, является результатом переноса заряда с иодид-аниона, заряд которого вместо -1 е составляет -0,48 е.

Анализ межмолекулярных взаимодействий в кристалле соединения **2** показал, что структурной единицей кристаллической упаковки являются ионные пары, не образующие нековалентных взаимодействий, сопоставимых по энергии с теми, которые реализуются внутри них. Дальнейшее формирование структуры происходит за счет СН...О взаимодействий, акцепторами в которых являются атомы кислорода карбонильной и гидроксильной групп (рис. 5).

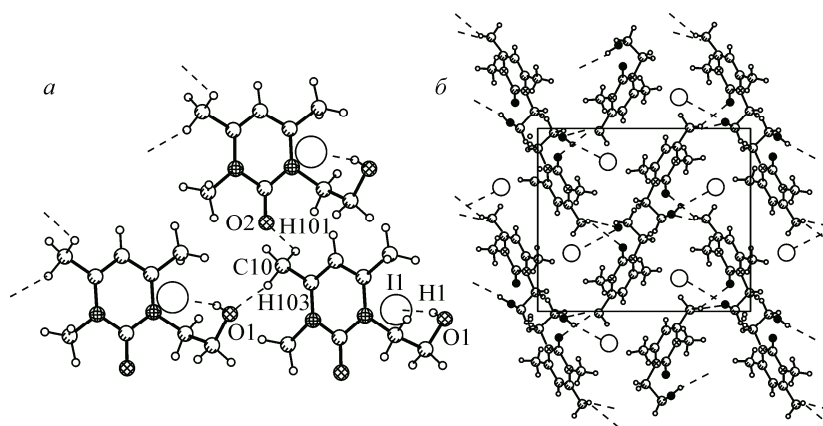


Рис. 5. СН...О взаимодействия (а) и упаковка молекул (проекция вдоль оси 0а) в кристалле **2** (б)

### ВЫВОДЫ

Таким образом, исследование кристаллов ксимедона и его иодметилата показало, что различие в молекулярной и электронной структуре этих соединений определяется наличием аниона иода в иодметилате, образующего не только классические водородные связи, но и взаимодействующего с гетероциклическим фрагментом, в результате чего увеличивается вклад  $\pi$ -компоненты в связи внутри гетероцикла и происходит перераспределение зарядов внутри ионной пары. Кристаллическая структура иодметилата ксимедона в свою очередь формируется из ионных пар, связанных СН...О взаимодействиями, в то время как кристаллы ксимедона образованы за счет классических водородных связей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-50-00014).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Измайлов С.Г., Измайлов Г.А., Аверьянов М.Ю., Резник В.С. Ксимедон в клинической практике. – Нижний Новгород: Изд-во НГМА, 2001.
2. Применение ксимедона в клинической практике / Под ред. В.Х. Фызылова. – Казань: Татхимфарм-препараты, 2014.
3. Litvinov I.A., Kataev V.E., Lenstra A.T.H., Geise H.J. // Acta Crystallogr., Sect. C. – 1992. – **48**. – P. 1286.
4. Li Sh., Cooper V.R., Thonhauser T., Lundqvist B.I., Langreth D.C. // J. Phys. Chem. – 2009. – **113**. – P. 11166.
5. Fasan R., Dias R.L.A., Moehle K., Zerbe O., Obrecht D., Mittl P.R.E., Grütter M.G, Robinson J.A. // Chem-BioChem. – 2006. – **7**. – P. 515.
6. Betschmann P., Sahli S., Diederich F., Obst U., Gramlich V. // Helv. Chim. Acta. – 2002. – **85**. – P. 1210.
7. Frontera A., Saczewski F., Gdaniec M., Dziemidowicz-Borys E., Kurland A., Deyà P.M., Quiñonero D., Garau C. // Chem. Eur. J. – 2005. – **11**. – P. 6560.
8. Quiñonero D., Garau C., Rotger C., Frontera A., Ballester P., Costa A., Deyà P.M. // Angew. Chem. – 2002. – **114**. – P. 3539.
9. Quiñonero D., Garau C., Frontera A., Ballester P., Costa A., Deyà P.M. // Chem. Phys. Lett. – 2002. – **359**. – P. 486.
10. Garau C., Frontera A., Quiñonero D., Ballester P., Costa A., Deyà P.M. // ChemPhysChem. – 2003. – **4**. – P. 1344.
11. Garau C., Quiñonero D., Frontera A., Ballester P., Costa A., Deyà P.M. // Org. Lett. – 2003. – **5**. – P. 2227.
12. Garau C., Frontera A., Quiñonero D., Ballester P., Costa A., Deyà P.M. // J. Phys. Chem. – 2004. – **108**. – P. 9423.
13. Garau C., Frontera A., Quiñonero D., Ballester P., Costa A., Deyà P.M. // Eur. J. Org. Chem. – 2005. – **1**. – P. 179.
14. Alkorta I., Rozas I., Elguero J. // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – **124**. – P. 8593.

15. *Mascal M., Armstrong A., Bartberger M.* // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – **124**. – P. 6274.
16. *Alkorta I., Elguero J.* // J. Phys. Chem. – 2003. – **107**. – P. 9428.
17. *Demeshko S., Dechert S., Meyer F.* // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – **126**. – P. 4508.
18. *Schottel B.L., Bacsa J., Dunbar K.R.* // Chem. Commun. – 2005. – **41**. – P. 46.
19. *Schottel B.L., Chifotides H.T., Dunbar K.R.* // Chem. Soc. Rev. – 2008. – **37**. – P. 68.
20. *Maeda H., Furuta H.* // J. Porphyrins Phthalocyanines. – 2004. – **8**. – P. 67.
21. *Maeda H., Osuka A., Furuta H.* // J. Inclus. Phenom. Macrocyclic Chem. – 2004. – **49**. – P. 33.
22. *Gamez P., Mooibroek T.J., Teat S.J., Reedijk J.* // Acc. Chem. Res. – 2007. – **40**. – P. 435.
23. *Geboes Ya., De Proft F., Herrebout W.A.* // J. Phys. Chem. A. – 2015. – **119**. – P. 5597.
24. *Berger G., Soubhye J., van der Lee A., Vande Velde Ch., Wintjens R., Dubois Ph., Clement S., Meyer F.* // ChemPlusChem. – 2014. – **79**, N 4. – P. 552.
25. *Шушукина С.В., Зубатюк Р.И., Кучеренко Л.И., Парнюк Н.В. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. – 2013. – **8**. – С. 1900.
26. *Jain A., Purohit Ch.Sh., Verma S., Sankararamkrishnan R.* // J. Phys. Chem. – 2007. – **111**, N 30. – P. 8680.
27. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**, part 1. – P. 112.
28. *Sheldrick G.M.* SHELX-97, release 97-2. – Germany: University of Goettingen, 1998.
29. *Farrugia L.J.* // J. Appl. Crystallogr. – 1999. – **32**, N 4. – P. 837.
30. *APEX (Version 2.1). SAINTPlus. Data Reduction and Correction Program. Version 7.31A.* – Madison, Wisconsin, USA: Bruker Advanced X-Ray Solutions, 2006.
31. *Spek A.L.* // Acta Crystallogr., Sect. A. – 1990. – **46**, part 1. – P. 34.
32. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C.* // Gaussian 03, Revision B.04. – Pittsburgh, PA: Gaussian Inc., 2003.
33. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. – 1996. – **77**. – P. 3865.
34. *Keith T.A.*. AIM ALL (version 10.05.04). <http://aim.tkgristmill.com>.
35. *Allen F.H., Kennard O., Watson D.G., Brammer L., Orpen G., Taylor R.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 1987. – P. S1.
36. *Egli M., Sarkhel S.* // Acc. Chem. Res. – 2007. – **40**, N 3. – P. 197.
37. *Mooibroek T.J., Gamez P., Reedijk J.* // CrystEngComm. – 2008. – **10**. – P. 1501.
38. *Bader R.F.W.* Atoms In molecules. A Quantum Theory. – Oxford: Clarendron Press, 1990.
39. *Jain A., Purohit Ch.Sh., Verma S., Sankararamkrishnan R.* // J. Phys. Chem. – 2007. – **111**, N 30. – P. 8680.
40. *Espinosa E., Mollins E., Lecomte C.* // Chem. Phys. Lett. – 1998. – **285**. – P. 170.
41. *Lyssenko K.A.* // Mendeleev Commun. – 2012. – **22**. – P. 1.
42. *Sobczyk L., Grabowski S.J., Krygowski T.M.* // Chem. Rev. – 2005. – **105**. – P. 3513.
43. *Лысенко К.А., Антипин М.Ю.* // Изв. РАН. Сер. хим. – 2006. – **1**. – С. 55.