

А. А. Кирильчук<sup>1</sup>, А. А. Юрченко<sup>1</sup>, Ю. Г. Власенко<sup>1</sup>,  
А. Н. Костюк<sup>1</sup>, А. Б. Роженко<sup>1,2\*</sup>

## СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ФОСФАНИЛИРОВАННЫХ БИСТРИАЗОЛОВ, ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ХИРАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Потенциальные атропохиральные лиганды – дифенилфосфановые производные бистриазолов – были синтезированы прямым фосфанилированием исходных бистриазолов дифенилфосфанхлоридом. Их кристаллическая структура была изучена методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Конформации этих соединений исследованы с помощью квантово-химических расчётов в приближении DFT.

**Ключевые слова:** BINAP, 1,2,4-триазол, фосфаны, атропохиральность, DFT, PCA.

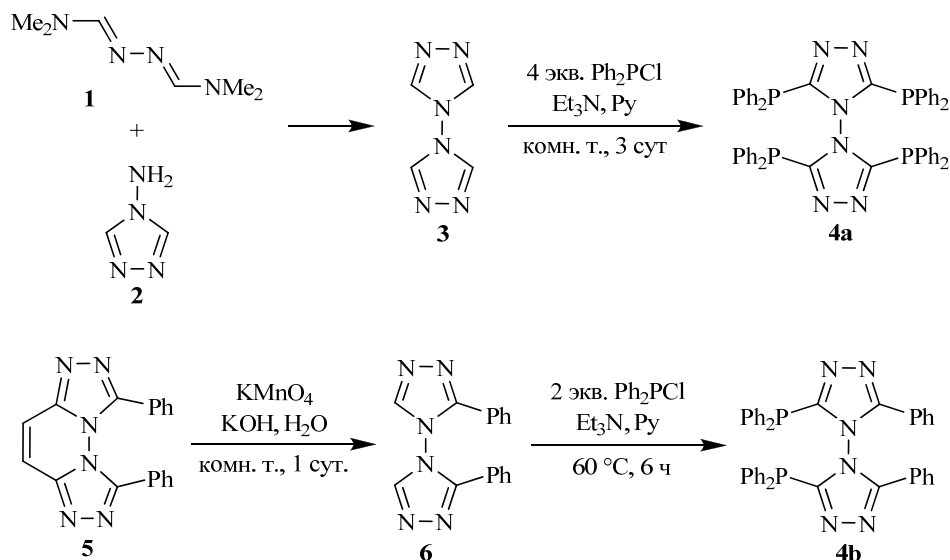
Асимметрический катализ является относительно новой, но быстро развивающейся областью органической химии. Поиск новых эффективных хиральных катализаторов стал первоочередной задачей для получения энантиомерно чистых лекарств, пестицидов и др. Среди таких катализаторов важное место занимают атропохиральные соединения, хиральность которых обусловлена затруднённым вращением вокруг одинарной связи, позволяющим изолировать отдельные хиральные конформеры. Атропохиральные соединения могут использоваться в качестве катализаторов в органическом синтезе как в чистом виде [1, 2], так и в виде комплексов с переходными металлами.

Классическим примером структур с хиральной осью являются замещённые биарилы [3]. Впервые эффективный атропохиральный катализатор на основе 2,2'-бис(дифенилфосфано)-1,1'-бинафтила (BINAP) получен в 1980 г. [4]. За прошедшие годы подобные катализаторы проделали путь от лабораторных исследований к промышленному применению [5, 6]. Замена фрагментов нафталина в атропохиральных дифосфанах на гетероароматические циклы интересна как с точки зрения регулирования электронных свойств, так и для изменения геометрии и конфигурационной стабильности лигандов [7]. Ранее был синтезирован ряд бис(гетарил)дифосфановых лигандов, катализаторы на основе которых показали высокую эффективность и энантиоселективность в модельных реакциях [8, 9]. Ключевой структурой в этих лигандах служили циклы пиррола, индола, тиофена и фурана. Аналогичные бис(1,2,4-триазолил)дифосфаны ранее получены не были, хотя такие соединения также должны иметь ось хиральности. При этом скелет бистриазола отличается синтетической доступностью и, что очень важно, однозначностью положения, по которому осуществляется фосфанилирование.

Целью данного исследования является синтез атропохиральных бистриазолдифосфановых лигандов, изучение их структуры в кристалле, квантово-химическое исследование их наиболее выгодных конформаций и оценка энергетического барьера рацемизации.

Незамещённый бис(1,2,4-триазол) **3** синтезирован согласно литературным методикам [10]. Его 2,2'-дифенильное производное **6** получено окислительным расщеплением пиридазинового цикла в трициклическом соединении **5** [11].

Использование условий, описанных в литературе ( $\text{KMnO}_4$  в водном пиридине) [12], не привело к желаемому результату. Однако мы обнаружили, что реакция гладко протекает в водном растворе  $\text{KOH}$ . В результате с выходом 69% был получен дифенилбистриазол **6**.



Проведённое согласно литературным методикам [13] фосфанилирование бистриазолов **3**, **6** дифенилхлорфосфаном в пиридине в присутствии триэтиламина проходит с высокими выходами при комнатной температуре за несколько дней или при  $60\text{ }^\circ\text{C}$  за 6 ч. Полученные продукты **4a,b** представляют собой бесцветные кристаллы, малочувствительные к влаге и не гидролизующиеся при 1-часовом кипячении во влажном метаноле. Они отличаются также высокой стабильностью к окисляющим реагентам. Так, соединение **4a** не присоединяет серу при кипячении с нею в бензоле. В то же время при взаимодействии с перекисью водорода в бензоле происходит разрыв связи  $\text{C-P}$  с образованием  $\text{Ph}_2\text{POH}$ .

Сигналы в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  фосфанов **4a,b** ( $-42.6$  и  $-39.4$  м. д. соответственно) находятся в более сильнополюсной области по сравнению с аналогичными сигналами в спектрах известных *S*-дифенилфосфанотриазолов ( $-30 \div -33$  м. д.) [13–15]. Характерным для спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  является дублетный сигнал углерода  $\text{C-3}$  при  $155.5\text{--}156.0$  м. д. ( $^1J_{\text{C-P}} \approx 16$  Гц).

Монокристаллы соединений **4a,b** выращены из толуола и бензола соответственно, молекулярная структура этих соединений была определена методом РСА (рис. 1, 2).

В структуре соединения **4a** все четыре фосфановых группы развёрнуты неподелёнными электронными парами (НЭП) фосфора в сторону соседнего триазольного цикла. Атомы P(1), P(15), P(31), P(44) имеют пирамидальную конфигурацию: сумма соответствующих валентных углов ( $\Sigma\angle\text{P}$ ) составляет  $298.6(3)$ ,  $302.3(3)$ ,  $298.6(3)$  и  $300.4(4)^\circ$ . Атом N(12) имеет тригонально-планарную конфигурацию ( $\Sigma\angle\text{N} = 359.9(3)^\circ$ ). В отличие от атома N(12), планарное окружение атома N(13) несколько искажено ( $\Sigma\angle\text{N} = 356.9(6)^\circ$ ). Плоскости двух триазольных циклов почти ортогональны – торсионный угол между ними составляет  $83.16^\circ$ .

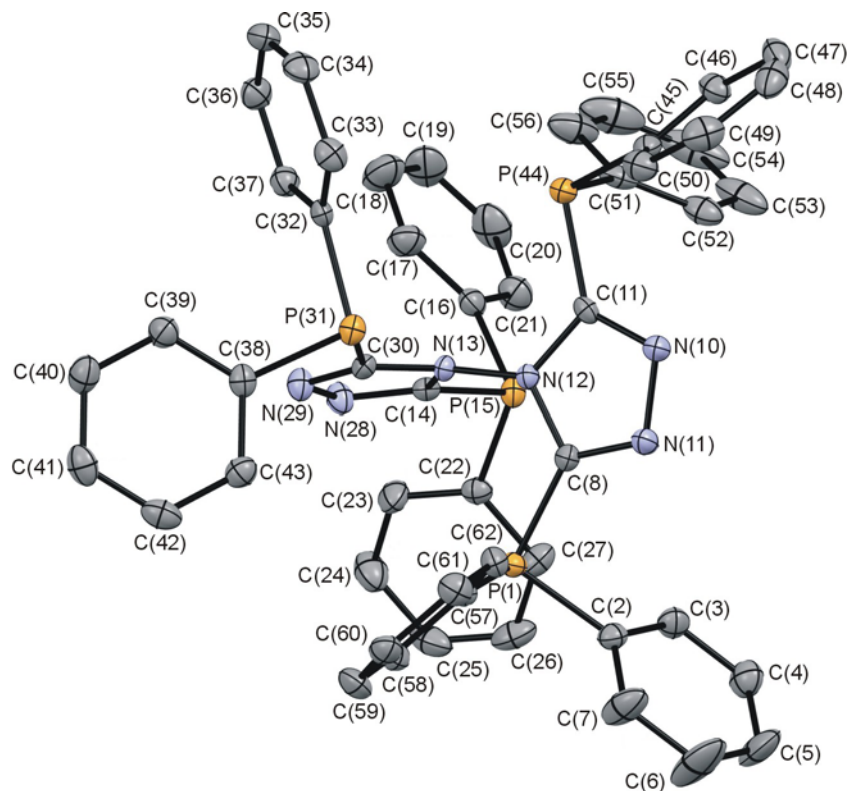


Рис. 1. Молекулярная структура соединения **4a** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью (атомы водорода не показаны)

Молекулярная структура соединения **4b** относится к точечной группе симметрии  $C_2$ . Триазольные циклы планарны с отклонением атомов от плоскости C(1)N(1)C(2)N(2)N(3), не превышающим 0.009 Å. Торсионные

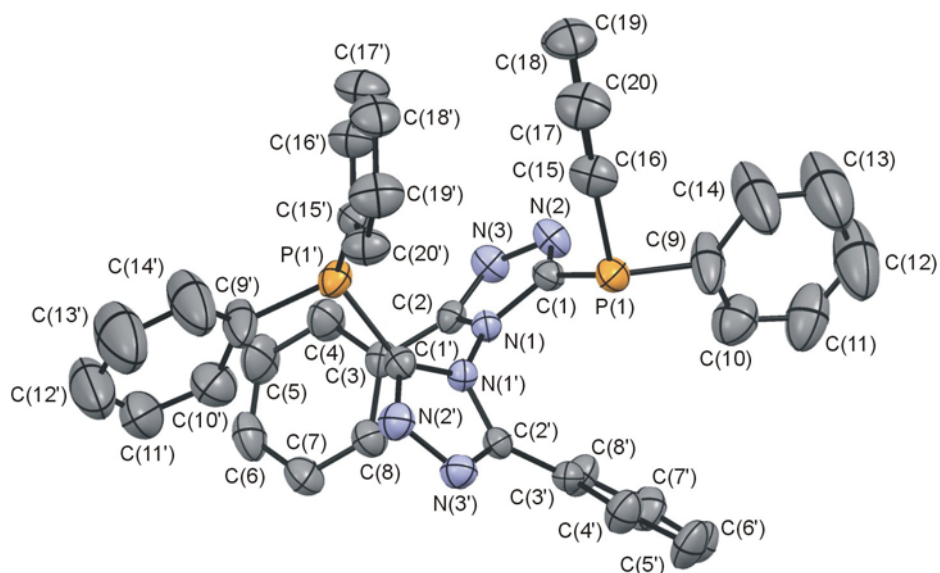


Рис. 2. Молекулярная структура дифосфана **4b** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью (атомы водорода не показаны)

углы между центральными пятичленными циклами и фенильными фрагментами C(3–8), C(9–14) и C(15–20) составляют соответственно 39.76, 82.86 и 62.50°. Угол между плоскостями двух триазольных циклов равен 75.1°. Атом P(1) имеет пирамидальную конфигурацию, сумма валентных углов на атоме фосфора  $\Sigma\angle P = 306.9(6)^\circ$ .

Конформация потенциального лиганда в газовой фазе и в растворе может отличаться от его структуры в кристалле и существенным образом влиять на способность последнего к комплексообразованию. Квантово-химические расчёты для изолированных молекул соединений **4a,b** проводились с использованием функционалов DFT B97-D [16, 17] и B97-D [18]. Последний функционал, включающий эмпирическую поправку на эффекты электронной дисперсии, способен корректно моделировать  $\pi,\pi$ -взаимодействия в молекулах соединений **4a,b**.

Как показывают квантово-химические расчёты в приближении RI-BP86/TZVP, локальным минимумом энергии для соединения **4a** является  $C_2$ -симметричная конформация. НЭП всех атомов фосфора развёрнуты в сторону связи N–N. Оптимизация геометрии  $C_2$ -симметричной структуры с помощью функционала Гримме B97-D приводит к конформации, в которой две пары фенильных циклов почти параллельны друг другу, что позволяет предполагать наличие  $\pi,\pi$ -стекинг-взаимодействия между ними (рис. 3a). Триазольные циклы развёрнуты по отношению друг к другу на 84.7°. Оптимизация экспериментальной структуры без ограничений симметрии приводит к несимметричной структуре ( $C_1$ ) (рис. 3b), в которой одна из фосфаногрупп развёрнута таким образом, что образуется ещё одно  $\pi,\pi$ -взаимодействие, включающее две фенильные группы и триазольный цикл, а также дополнительное CH, $\pi$ -связывание. Триазольные циклы в этой структуре развёрнуты примерно на 80° по отношению друг к другу. Следует отметить, что суммарная энергия этой конформации молекулы всего лишь на 1.3 ккал/моль ниже, чем полученная для вышеупомянутой  $C_2$ -симметричной структуры, однако разность свободных энергий Гиббса ( $\Delta G$ ), рассчитанных для стандартных условий ( $T$  298.15 K,  $p$  0.1 МПа), делает  $C_2$ -симметричную структуру даже слегка более выгодной ( $\Delta G$  –0.2 ккал/моль). Вероятно, большее количество заместителей, участвующих во взаимодействии, делают  $C_1$ -структуру более жёсткой, что снижает энтропию молекулы, выравнивая значения свободных энергий.

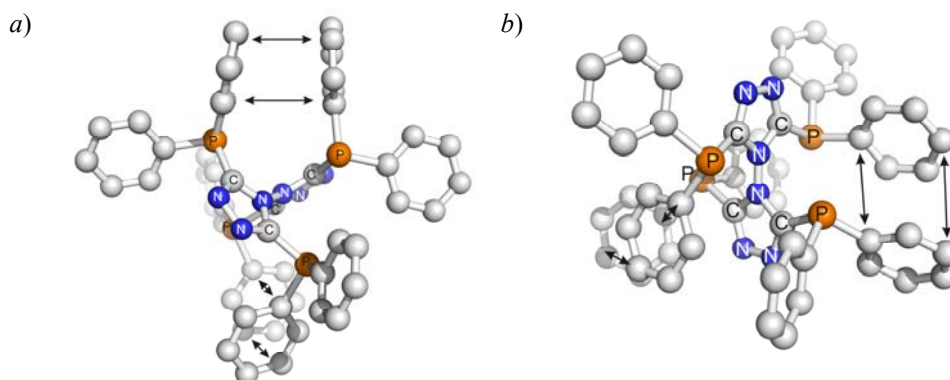


Рис. 3. Структуры соединения **4a**, оптимизированные в приближении B97-D/TZVP: а)  $C_2$ -симметричная, б) несимметричная ( $C_1$ ) (атомы водорода не показаны, стрелками обозначены предполагаемые  $\pi,\pi$ -стекинг-взаимодействия)

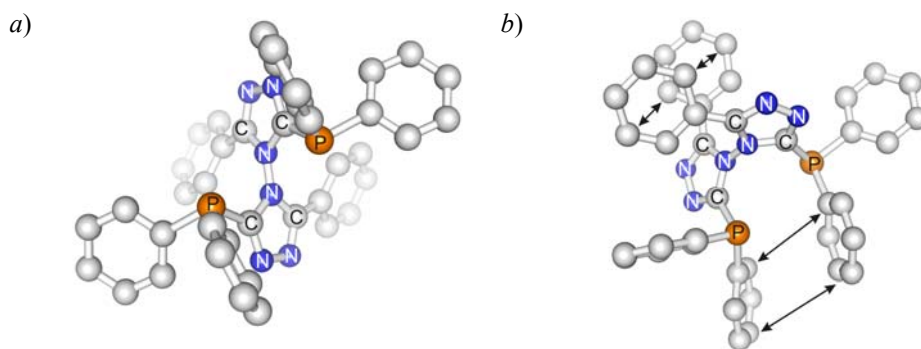


Рис. 4. Структуры соединения **4b**, оптимизированные в приближениях (a) BP86/TZVP и (b) B97-D/TZVP (атомы водорода не показаны, стрелками условно обозначены  $\pi, \pi$ -стекинг-взаимодействия)

Структуры соединения **4b**, оптимизированные в приближениях BP86/TZVP и B97-D/TZVP, также заметно отличаются. В первом случае оптимизация приводит к  $C_2$ -симметричной структуре (рис. 4a). Оптимизация в приближении RI-B97-D/TZVP приводит к несимметричной структуре, в которой возможны два  $\pi, \pi$ -взаимодействия между ароматическими фрагментами: одно – между фенильными циклами дифенилфосфановых групп, а второе – между фенильными циклами, соединёнными непосредственно с триазольными фрагментами (рис. 4b). Бензольные циклы в этих парах находятся на расстоянии в 4.66 и 4.55 Å, слегка смещены относительно друг друга и развёрнуты на 27 и 37° соответственно. В рассчитанной с помощью функционала BP86 структуре два триазольных цикла расположены почти перпендикулярно (диэдральный угол примерно 87°), в то время как метод RI-B97-D даёт значение около 70°. Оптимизация соединения **4b** с учётом дисперсионных взаимодействий и зафиксированной симметрией  $C_2$  даёт структуру, не соответствующую истинному локальному минимуму энергии.

Явление атропохиральности возникает из-за заторможенного вращения вокруг связи, соединяющей два ароматических фрагмента. В случае соединений **4a, b** наличие стерически объёмных групп определяет высокий барьер для вращения вокруг связей N–N. Мы локализовали переходные состояния для этого вращения и определили их энергию. Полученные значения энергий активации ( $\Delta G^\ddagger$  40.5 и 42.5 ккал/моль) исключают рацемизацию в обычных условиях и позволяют предполагать, что фосфанилированные бистриазолы могут быть использованы в качестве атропохиральных лигандов.

Для характеристики синтезированных структур как потенциальных лигандов нами было проведено сравнение геометрии расположения координационных центров – фосфановых групп – с конфигурацией вышеупомянутого BINAP по данным рентгеноструктурного анализа [19]. Подобно структурам **4a, b**, в молекуле BINAP НЭП атомов фосфора дифенилфосфановых групп также направлены приблизительно параллельно связи C–C между нафтальными циклами в сторону второго нафталинового ядра. Эта особенность способствует эффективному взаимодействию атома переходного металла с обоими атомами фосфора. Расстояние P...P в молекулярной структуре BINAP составляет 4.21 Å, в то время как в  $C_2$ -симметричной структуре соединения **4a** – 4.10 Å (в  $C_1$ -симметричной конформации для разных атомов фосфора они равны приблизительно 4.1 и 4.6 Å), а в структуре соединения **4b** – 4.76 Å. Найденные расстояния P...P в изучаемых структурах

в сочетании с их низкими энергиями деформации в симметричные структуры свидетельствуют об их потенциальной способности образовывать комплексы с переходными металлами. Кроме того, атомы азота триазольных колец также могут участвовать в координации с атомами металла.

Таким образом, нами были впервые синтезированы бистриазолил-фосфаны, а их структура в кристалле исследована методом РСА. Сравнение расстояний между центрами координации в полученных соединениях с расстоянием в классическом бисфосфановом лиганде BINAP указывает на их близость, что позволяет предположить возможность использования полученных бистриазолов в качестве атропоизомерных лигандов для синтеза новых хиральных металлокомплексных катализаторов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  зарегистрированы на спектрометрах Bruker Avance DRX-500 (500 МГц, соединение **4a**) и Varian VXR-300 (300 МГц, соединение **4b**). Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance DRX-500 (125 МГц). Спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  зарегистрированы на спектрометре Varian Gemini-200 (81 МГц). Все спектры ЯМР записаны в  $\text{CDCl}_3$ , для ядер  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  использован внутренний стандарт ТМС, для ядер  $^{31}\text{P}$  – внешний стандарт 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Температуры плавления определены на электротермическом капиллярном аппарате и не исправлены. Все работы с чувствительными к воздуху и влаге соединениями проводились в атмосфере сухого аргона в стеклянной посуде, предварительно прокаленной в пламени горелки. Растворители очищали и осушали согласно стандартным методикам.

**3,3',5,5'-Тетраakis(дифенилфосфано)-4,4'-бис(1,2,4-триазол) (4a).** Раствор 3.40 г (15.4 ммоль)  $\text{Ph}_2\text{PCl}$ , 0.50 г (3.7 ммоль) 4,4'-бис(1,2,4-триазола) (**3**) и 2.22 мл (1.60 г, 15.8 ммоль)  $\text{Et}_3\text{N}$  в 5 мл пиридина перемешивают при комнатной температуре в течение 3 сут, затем осадок отфильтровывают и промывают пиридином. Фильтрат упаривают и перекристаллизовывают из  $\text{PhMe}$ . Выход 2.60 г (82%), желтоватые кристаллы, т. пл.  $>250$  °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 7.19–7.32 (40H, м, H Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 128.1; 129.2; 132.1; 133.8 (т,  $J = 11.3$ ); 155.5 (м). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta$ , м. д.: –42.6.

**3,3'-Бис(дифенилфосфано)-5,5'-дифенил-4,4'-бис(1,2,4-триазол) (4b).** Раствор 0.43 г (2.0 ммоль)  $\text{Ph}_2\text{PCl}$ , 0.25 г (0.9 ммоль) 3,3'-дифенил-4,4'-бис(1,2,4-триазола) (**6**) и 0.28 мл (0.20 г, 2.0 ммоль)  $\text{Et}_3\text{N}$  в 2 мл пиридина перемешивают при 60 °С в течение 6 ч, затем охлаждают до комнатной температуры, осадок отфильтровывают и промывают пиридином. Фильтрат упаривают, остаток растворяют в  $\text{CHCl}_3$  и промывают водой. Органический слой отделяют, сушат над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривают. Остаток перекристаллизовывают из  $\text{PhH}$ . Выход 0.44 г (78%), бесцветные кристаллы, т. пл. 249–250 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 7.05–7.40 (30H, м, H Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 124.0; 127.1; 128.6 (м); 129.0; 129.6; 130.1; 130.9; 131.7; 134.1 (д, т,  $J = 123.0$ ,  $J = 11.3$ ); 153.2; 156.0 (д,  $J = 16.3$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta$ , м. д.: –39.4.

**3,3'-Дифенил-4,4'-бис(1,2,4-триазол) (6).** К суспензии 0.5 г (1.6 ммоль) соединения **5** в водном растворе KOH (0.5 г в 7 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ) добавляют 0.4 г (2.5 ммоль)  $\text{KMnO}_4$ . Смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 1 сут, затем добавляют  $\text{EtOH}$  для восстановления избытка  $\text{KMnO}_4$ , осадок  $\text{MnO}_2$  отфильтровывают и промывают горячим  $\text{PhH}$ . Водный раствор упаривают досуха и экстрагируют горячим  $\text{PhH}$ . Объединённый бензольный экстракт сушат над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , растворитель упаривают досуха. Выход 0.32 г (69%), бесцветные кристаллы, т. пл. 207–208 °С ( $\text{PhH}$ ). Спектры ЯМР полученного соединения **6** соответствуют литературным данным [11].

**Методики расчётов.** Все структуры были полностью оптимизированы без ограничений симметрии (кроме случаев, отмеченных особо) с использованием программного пакета TURBOMOLE, версия 6.2 [20, 21]. Для оптимизации геометрии применены функционалы DFT RI-BP86 [16, 17] и RI-B97-D [18]. Используемый по умолчанию в программе TURBOMOLE базисный набор TZVP является модификацией

базисных функций "трипл-зета" TZV [22] за счет добавления поляризационных функций. Для оптимизации геометрии использован строгий критерий сходимости SCF-расчёта ( $SCFConv = 1.0 \times 10^{-8}$  Hartree) в сочетании с максимальной точностью интегрирования ( $grid = 5$ ). Рассчитанные численным методом частоты колебаний использованы для проверки соответствия оптимизированных структур реальным минимумам энергии. Программа PyMOL [23] применена для графического отображения оптимизированных структур.

Сканирование поверхности потенциальной энергии вращения вокруг связи N–N выполнено с помощью пакета программ GAUSSIAN-03 [24] в приближении BP86/6-31G(d). Локализация соответствующих переходных состояний выполнена по стандартной процедуре в приближении BP86/6-311G(d,p) (базисные наборы, используемые в программе GAUSSIAN-03 по умолчанию). Для получения значений энергий активации структуры **4a,b**, соответствующие локальным минимумам энергий, реоптимизированы в аналогичном приближении. Частоты колебаний для всех структур рассчитаны аналитическим методом.

**Рентгеноструктурные исследования** монокристаллов соединений **4a,b** проведены при температуре  $-100$  °C на дифрактометре Bruker Smart ApexII ( $\lambda$ MoK $\alpha$ -излучение). Обе структуры расшифрованы прямым методом и уточнены по МНК в полноматричном анизотропном приближении с использованием комплекса программ SHELXS97 и SHELXL97 [25, 26], а также CRYSTALS [27]. При уточнении использована весовая схема Чебышева. Основные кристаллографические данные для соединений **4a,b** приведены в таблице. В обеих структурах все атомы водорода были выявлены из разностного синтеза электронной плотности и включены в уточнение с фиксированными позиционными и тепловыми параметрами.

**Основные кристаллографические параметры соединений 4a,b**

Параметр	Соединение <b>4a</b>	Соединение <b>4b</b>
Параметры ячейки		
<i>a</i> , Å	13.1935(4)	12.1072(6)
<i>b</i> , Å	19.2616(5)	25.052(1)
<i>c</i> , Å	17.9868(5)	12.3979(7)
$\alpha$ , град.	90	90
$\beta$ , град.	104.308(2)	104.823(3)
$\gamma$ , град.	90	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	4429.2(2)	3635.2(3)
<i>Z</i>	4	4
<i>d</i> <sub>выч.</sub> , г·см <sup>-3</sup>	1.309	1.200
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2/ <i>c</i>
$\rho$ , см <sup>-1</sup>	0.215	0.156
<i>F</i> (000)	1816	1368
Индексы	$16 \geq h \geq -13, 24 \geq k \geq -18,$ $17 \geq l \geq -22$	$15 \geq h \geq -14, 31 \geq k \geq -31,$ $12 \geq l \geq -15$
$\theta_{max}$ , град.	26.42	26.56
Количество отражений:		
собрано	32848	17765
независимых	9149	3778
в уточнении ( $I \geq 3\sigma(I)$ )	5810	2422
<i>R</i> (int)	0.060	0.044
Число уточнённых параметров	559	217
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>F</i> )	0.0428	0.0800
<i>R</i> <sub>w</sub> ( <i>F</i> )	0.0414	0.0847
<i>GOF</i>	1.1379	1.041
$\Delta\rho_{min} / \Delta\rho_{max}$ , e·см <sup>-3</sup>	0.44/–0.34	0.99/–0.60

Полный набор рентгеноструктурных данных для соединений **4a,b** депонирован в Кэمبرиджском банке структурных данных (депоненты CCDC 1003773 и CCDC 1003774 соответственно).

Файл сопроводительной информации, содержащий подробные данные расчётов для изолированных молекул соединений **4a,b**, а также Декартовы координаты для всех оптимизированных структур, доступен на сайте <http://hgs.osi.lv>.

*Авторы выражают благодарность проф. Уве Мантэ и докт. Торстену Тёнзингу, университет г. Билефельда, Германия за любезно предоставленный доступ к компьютерному кластеру и к программам GAUSSIAN-03 и TURBOMOLE, а также за техническую поддержку при проведении расчётов.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. G. Bringmann, A. Wuzik, M. Breuning, P. Henschel, K. Peters, E.-M. Peters, *Tetrahedron: Asymmetry*, **10**, 3025 (1999).
2. T. Shimada, A. Kina, T. Hayashi, *J. Org. Chem.*, **68**, 6329 (2003).
3. G. Bringmann, A. J. Price Mortimer, P. A. Keller, M. J. Gresser, J. Garner, M. Breuning, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 5384 (2005).
4. A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7932 (1980).
5. M. Berthod, G. Mignani, G. Woodward, M. Lemaire, *Chem. Rev.*, **105**, 1801 (2005).
6. H. Kumobayashi, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **115**, 201 (1996).
7. I. Alkorta, J. Elguero, C. Roussel, N. Vanthuyne, P. Piras, in *Advances in Heterocyclic Chemistry*, A. Katritzky (Ed.), Elsevier, New York, 2012, vol. 105, p. 1.
8. G. Celentano, T. Benincori, S. Radaelli, M. Sada, F. Sannicolò, *J. Organomet. Chem.*, **643–644**, 424 (2002).
9. T. Benincori, E. Brenna, F. Sannicolò, L. Trimarco, P. Antognazza, E. Cesarotti, F. Demartin, T. Pilati, *J. Org. Chem.*, **61**, 6244 (1996).
10. R. K. Bartlett, I. R. Humphrey, *J. Chem. Soc. C*, 1664 (1967).
11. A. Pollak, M. Tišler, *Tetrahedron*, **22**, 2073 (1966).
12. I. B. Lundina, L. E. Deev, E. G. Kovalev, I. Ya. Postovskii, *Chem. Heterocycl. Compd.*, **9**, 265 (1973). [*Химия гетероцикл. соединений*, 285 (1973).]
13. E. V. Zarudnitskii, V. V. Ivanov, A. A. Yurchenko, A. M. Pinchuk, A. A. Tolmachev, *Heteroat. Chem.*, **13**, 146 (2002).
14. A. A. Tolmachev, E. V. Zarudnitskii, S. I. Dovgopoly, A. O. Pushechnikov, A. A. Yurchenko, A. M. Pinchuk, *Chem. Heterocycl. Compd.*, **35**, 1249 (1999). [*Химия гетероцикл. соединений*, 1432 (1999).]
15. A. P. Marchenko, H. N. Koidan, E. V. Zarudnitskii, A. N. Hurieva, A. A. Kirilchuk, A. A. Yurchenko, A. Biffis, A. N. Kostyuk, *Organometallics*, **31**, 8257 (2012).
16. A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **38**, 3098 (1988).
17. J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, **33**, 8822 (1986).
18. S. Grimme, J. Antony, T. Schwabe, C. Mück-Lichtenfeld, *Org. Biomol. Chem.*, **5**, 741 (2007).
19. M. D. Jones, F. A. Almeida Paz, J. E. Davies, B. F. G. Johnson, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **E59**, o535 (2003).
20. F. Furche, R. Ahlrichs, C. Hättig, W. Klopper, M. Sierka, F. Weigend, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.*, **4**, 91 (2014).
21. R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.*, **162**, 165 (1989).
22. A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **100**, 5829 (1994).
23. The PyMOL Molecular Graphics System, Version 1.5.0.4 Schrödinger, LLC.



24. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. M. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian-03, Revision C.02*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, 2003.
25. G. M. Sheldrick, *SHELXS97. Program for the Solution of Crystal Structure*, University of Göttingen, 1997.
26. G. M. Sheldrick, *SHELXL97. Program for the Refinement of crystal Structures*, University of Göttingen, 1997.
27. D. J. Watkin, C. K. Prout, J. R. Carruthers, P. W. Betteridge, *CRYSTALS Issue 10*, Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, 1996.

<sup>1</sup> *Институт органической химии НАН Украины,  
ул. Мурманская, 5, Киев 02660, Украина  
e-mail: iamkaant@gmail.com*

*Поступило 22.05.2014  
После доработки 22.08.2014*

<sup>2</sup> *Билефельдский университет,  
ул. Университатитрассе, 25, Билефельд 33615, Германия  
e-mail: a\_rozhenko@ukr.net*