

УДК 54.057:547.272:547.831.9:548.73:547.7

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И БРОМИРОВАНИЕ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА 1-АЛЛИЛ-4-ГИДРОКСИ-2-ОКСО-1,2-ДИГИДРОХИНОЛИН-3-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

И.В.Украинец, О.В.Горохова, Л.В.Сидоренко, В.Б.Рыбаков*, В.В.Чернышев*

Национальный фармацевтический университет,
61002, г. Харьков, ул. Пушкинская, 53. E-mail: uiv@kharkov.ua

* Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Ключевые слова: сложные эфиры 4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновых кислот; гетероциклические производные трикарбонилметана; присоединение галогена; рентгеноструктурный анализ

Реакцией N-аллиланилина с триэтилметантрикарбоксилатом осуществлен синтез этилового эфира 1-аллил-4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты. Установлено, что реакция полученного соединения с бромом проходит как присоединение галогена по двойной связи аллильного фрагмента. Для подтверждения химического строения полученных веществ использованы спектроскопия ЯМР ¹H, хроматомасс-спектрометрия и рентгеноструктурный анализ.

SYNTHESIS, STRUCTURE AND BROMINATION OF 1-ALLYL-4-HYDROXY-2-OXO-1,2-DIHYDROQUINOLINE-3-CARBOXYLIC ACID ETHYL ESTER

I.V.Ukrainets, O.V.Gorokhova, L.V.Sidorenko, V.B.Rybakov, V.V.Chernyshev

The synthesis of 1-allyl-4-hydroxy-2-oxo-1,2-dihydroquinoline-3-carboxylate ethyl ester has been performed by the reaction of N-allylaniline with triethyl methanetricarboxylate. The reaction of the compound obtained with bromine has been proven to take place as the addition of halogen to a double bond of allyl fragment. To confirm the chemical structure of the substances obtained NMR ¹H spectroscopy, chromato-mass spectrometry and X-ray diffraction analysis have been used.

СИНТЕЗ, БУДОВА ТА БРОМУВАННЯ ЕТИЛОВОГО ЕФИРУ 1-АЛІЛ-4-ГІДРОКСИ-2-ОКСО-1,2-ДИГИДРОХІНОЛІН-3-КАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ

І.В.Українець, О.В.Горохова, Л.В.Сидоренко, В.Б.Рибаків, В.В.Чернишев

Реакцією N-аліланіліну з триетилметантрикарбоксилатом здійснено синтез етилового ефіру 1-аліл-4-гідрокси-2-оксо-1,2-дигідрохінолін-3-карбонової кислоти. Встановлено, що реакція одержаної сполуки з бромом проходить як приєднання галогену за подвійним зв'язком алільного фрагмента. Для підтвердження хімічної будови одержаних речовин використані спектроскопія ЯМР ¹H, хроматомас-спектрометрія та рентгеноструктурний аналіз.

Взаимодействие триалкилметантрикарбоксилатов с анилинами применяется как простой способ получения гетероциклических систем, содержащих в своей основе 4-гидрокси-3-карбалкокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолиновое ядро. Успешное протекание таких реакций возможно лишь в случае вторичных ароматических аминов, тогда как анилина с первичной аминогруппой в таких условиях преимущественно образуют ациклические метантри-N-R-карбоксамиды. В принципе указанные побочные продукты формируются и из N-замещенных анилинов, хотя в значительной мере этого удастся избежать, используя двойной [1] или тройной [2] избыток метантрикарбоксилата. На примере дифениламина мы показали возможность осуществления изучаемой реакции и при 10%-ном избытке триэтилметантрикарбоксилата, что позволило существенно снизить расход ацилирующего

агента и, следовательно, повысить эффективность метода в целом [3]. Этот же подход применим и для N-алкилзамещенных ароматических аминов. Так, N-аллиланилин (1) легко вступает в реакцию с триэтилметантрикарбоксилатом, образуя этиловый эфир 1-аллил-4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты (2) с высоким выходом.

Строение полученного продукта подтверждено спектроскопией ЯМР ¹H (см. экспериментальную часть и рис. 1а), а также рентгеноструктурным анализом, показавшим, что исследуемое вещество является моногидратом (рис. 2, табл. 1-3). Установлено также, что 10-членный гетероцикл N(1)...C(10) в структуре моногидрата эфира 2 плоский с точностью до 0,054(2) Å°. Аллильный фрагмент C(11)...C(13) образует с ним двугранный угол 82,21(12)°. Атомы O(21), O(41) и C(31) лежат в

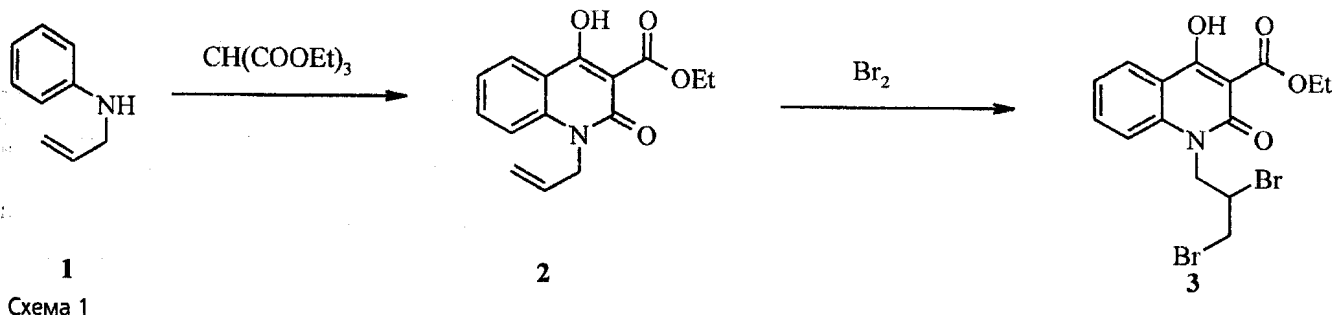


Таблица 1

Отдельные межатомные расстояния | (Å°) в структуре эфира 2

Связь		Связь	
N(1)-C(2)	1,381(3)	C(4)-C(5)	1,439(4)
N(1)-C(10)	1,391(3)	C(5)-C(10)	1,401(3)
N(1)-C(11)	1,474(3)	C(5)-C(6)	1,406(3)
C(2)-O(21)	1,221(3)	C(6)-C(7)	1,359(4)
C(2)-C(3)	1,466(3)	C(7)-C(8)	1,393(5)
C(3)-C(4)	1,375(3)	C(8)-C(9)	1,368(4)
C(3)-C(31)	1,461(4)	C(9)-C(10)	1,395(3)
C(31)-O(33)	1,230(4)	C(11)-C(12)	1,438(5)
C(31)-O(32)	1,300(4)	C(12)-C(13)	1,239(6)
O(32)-C(34)	1,472(4)	O(1)-H(1A)	0,8199(11)
C(34)-C(35)	1,284(7)	O(1)-H(1B)	0,8197(10)
C(4)-O(41)	1,326(3)		

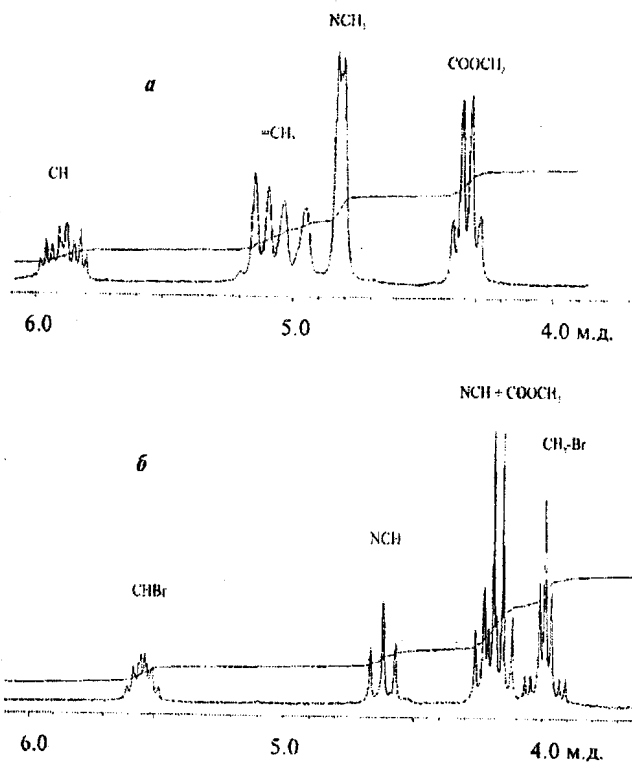


Рис. 1. Фрагменты спектров ЯМР ¹H:
а - N-аллил-замещенного эфира 2;
б - продукта его реакции с бромом 3.

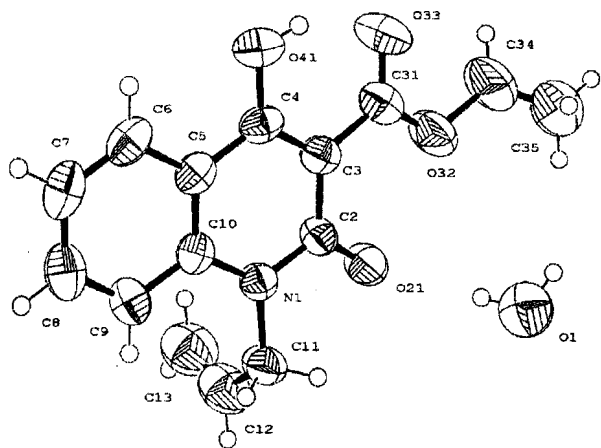


Рис. 2. Нумерация атомов и пространственное строение молекулы моногидрата эфира 2.

плоскости хинолонового ядра (максимальное отклонение составляет 0,079(4) Å° для атома C(31)). Вследствие сильной анизотропии тепловых колебаний атомов C(34) и C(35) терминальной этокси-группы в направлении, перпендикулярном связи, длина связи между ними оказывается сильно заниженной (1,284 Å°, табл. 1). Используя коррекцию по Бьюзингу и Леви [4] на некоррелированное колебание, истинное значение длины этой связи составляет 1,542 Å°, что отлично совпадает с длиной связи C(sp³) — C(sp³). В молекуле отмечена внутримолекулярная Н-связь O(41) — H(41)...O(33). Активную роль в построении системы межмолекулярных водородных связей играет кристаллизационная молекула воды (табл. 3).

Интересной особенностью строения эфира 2 и получаемого из него описанного нами ранее [5] гидрохлорида (2-диэтиламиноэтил)-амида 1-аллил-4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты является то, что аллильный фрагмент в них ориентирован в противоположные стороны относительно хинолонового цикла N(1)...C(10), хотя дать однозначное объяснение этому факту достаточно сложно.

Как известно [6], этиловые эфиры 1-R-4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновых кислот в уксуснокислой среде с молекулярным бромом способны реагировать двояко. При наличии

Таблица 2

Отдельные валентные углы ω (град.)
в структуре эфира 2

Валентные углы	ω	Валентные углы	ω
C(2)-N(1)-C(10)	123,5(2)	O(41)-C(4)-C(5)	115,6(2)
C(2)-N(1)-C(11)	116,4(2)	C(3)-C(4)-C(5)	121,0(2)
C(10)-N(1)-C(11)	120,1(2)	C(10)-C(5)-C(6)	119,6(2)
O(21)-C(2)-N(1)	119,2(2)	C(10)-C(5)-C(4)	118,9(2)
O(21)-C(2)-C(3)	123,7(2)	C(6)-C(5)-C(4)	121,5(2)
N(1)-C(2)-C(3)	117,2(2)	C(7)-C(6)-C(5)	120,6(3)
C(4)-C(3)-C(31)	117,8(2)	C(6)-C(7)-C(8)	119,7(3)
C(4)-C(3)-C(2)	119,8(2)	C(9)-C(8)-C(7)	120,9(3)
C(31)-C(3)-C(2)	122,4(2)	C(8)-C(9)-C(10)	120,5(3)
O(33)-C(31)-O(32)	121,0(3)	N(1)-C(10)-C(9)	121,8(2)
O(33)-C(31)-C(3)	122,3(3)	N(1)-C(10)-C(5)	119,5(2)
O(32)-C(31)-C(3)	116,7(2)	C(9)-C(10)-C(5)	118,8(2)
C(31)-O(32)-C(34)	118,0(3)	C(12)-C(11)-N(1)	117,7(3)
C(35)-C(34)-O(32)	111,7(5)	C(13)-C(12)-C(11)	126,7(4)
O(41)-C(4)-C(3)	123,4(2)	H(1A)-O(1)-H(1B)	111,0(2)

в реакционной смеси воды бромирование протекает в положении 3 хинолонового ядра, тогда как тщательное обезвоживание растворителя и реагентов сопровождается изменением направления электрофильного замещения, приводящим к б-бромзамещенным производным. Введение в хинолоновый цикл аллильного заместителя приводит к тому, что именно он (точнее его терминальная двойная связь) становится в молекуле более предпочтительной мишенью для атаки со стороны

брома, т.е. фактически проведенный опыт представляет собой один из классических тестов на ненасыщенную связь. Как правило, реакции такого типа проходят очень легко и не требуют применения каких-либо катализаторов [7], что и наблюдается в эксперименте.

Исследование строения образовавшегося при этом этилового эфира 1-(2,3-дибромпропил)-4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты (3) на масс-спектрометре, совмещенном с газовым хроматографом, показало, что при переводе в газовую фазу образец подвергается деструкции. Причиной тому является наличие в изучаемой структуре функциональных групп, участвующих в образовании внутри- и межмолекулярных водородных связей, а, следовательно, и в последующих реакциях распада. Кроме того, сравнительно большой размер молекулы эфира 3, обеспечивающий достаточное число степеней свободы, по которым может распределяться большая внутренняя энергия, при нагревании приводит к разрыву связей, а не к испарению. В результате, судя по хроматограмме, уже в хроматографе образуются два вещества: основной продукт с молекулярной массой 271 а.е.м. и минорный — 199 а.е.м., причем ни в одном из них нет атомов брома. Очевидно, в условиях эксперимента происходит последовательная потеря эфиром 3 двух молекул HBr, а затем частичное разложение сложноэфирной группировки (схема 2). В принципе оба эти продукта можно характеризовать как производные трициклического оксазоло-хинолона или же изомерного им бициклического 4-гидрокси-2-оксо-1-пропинилхинолина. Однако наблюдающаяся в обоих спектрах максимальная (т.е. 100%)

Таблица 3

Параметры межатомных контактов в структуре эфира 2

D-H	d (D-H)	d (D...A)	d (H...A)	ω (D-H...A)	A (операции симметрии)
C(34)-H(34B)	0,97	2,636	2,189	107	O(33) (x, y, z)
C(35)-H(35C)	0,96	3,659	2,902	137	O(1) (x, y, z)
O(41)-H(41)	0,82	2,506	1,782	146	O(33) (x, y, z)
C(6)-H(6)	0,93	2,747	2,441	99	O(41) (x, y, z)
C(11)-H(11A)	0,97	2,647	2,254	103	O(21) (x, y, z)
C(13)-H(13A)	0,93	2,882	2,557	101	N(1) (x, y, z)
O(1)-H(1A)	0,82	2,960	2,145	173	O(21) (x, y, z)
C(35)-H(35B)	0,96	3,599	2,709	154	O(1) (-x-1/2, y+1/2, 1-z)
C(35)-H(35C)	0,96	3,789	2,869	161	O(21) (-x, 1-y, 1-z)
O(1)-H(1B)	0,82	2,980(3)	2,72(2)	101(1)	O(21) (-x, 1-y, 1-z)
C(11)-H(11B)	0,97	3,575	2,849	132	O(41) (-x, 1-y, -z)
C(7)-H(7)	0,93	3,384	2,608	141	O(1) (-x, 1-y, -z)
C(9)-H(9)	0,93	3,528	2,841	132	O(41) (1/2-x, y-1/2, -z)
C(12)-H(12)	0,93	3,773	2,947	149	O(1) (x+1/2, 1/2-y, z)
C(13)-H(13A)	0,93	3,795	2,873	171	O(33) (x+1/2, 3/2-y, z)

* D - атом-донор; A - атом-акцептор; H - атом водорода; d - расстояние в Å, ω - угол в град.

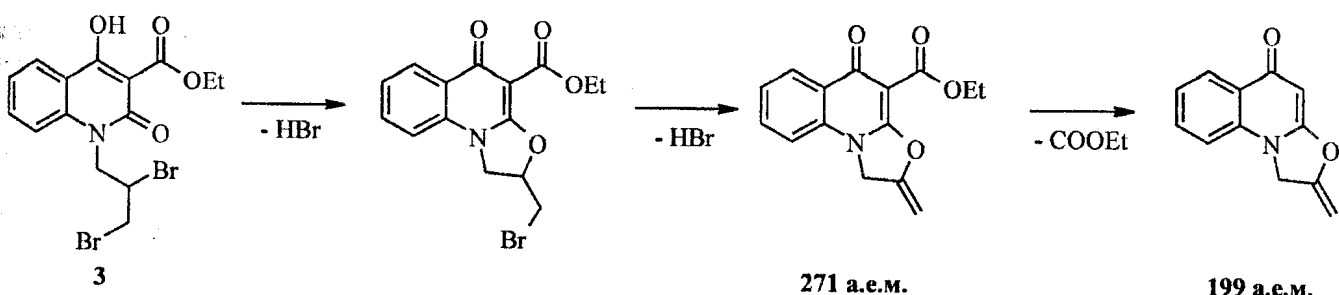


Схема 2

интенсивность пиков с m/z 199 и низкая (не превышающая 10%) всех последующих свидетельствуют о трициклическом строении образующихся веществ, поскольку высокая стабильность их N-пропинильных изомеров при регистрации масс-спектров представляется менее вероятной. Подтверждает этот вывод и отсутствие в спектрах осколочных ионов, соответствующих элиминированию N-пропинильного заместителя.

Масс-спектр лучшего качества удалось получить, используя прямой ввод исследуемого образца в ионный источник хроматса при нагреве штока исключительно теплом источника. Пик молекулярного иона, к сожалению, не регистрируется и в этом случае. Тем не менее, наличие двух атомов брома в структуре эфира 3 такая методика подтвердить позволила, хотя и косвенно — в спектре четко фиксируется триплет (при соответствующем соотношении интенсивностей каждого сигнала [8]) дибромзамещенного осколка с m/z 359/361/363 (схема 3). Первичный распад молекулы эфира 3 под воздействием электронного удара

протекает по двум направлениям. Первый из них сопровождается элиминированием сложноэфирной группы, после чего следует потеря HBr, сопровождающаяся замыканием оксазольного цикла. Второе направление предполагает первоначальное отщепление HBr, затем происходит разрыв связи RCO-OEt, после чего образовавшийся ацилийкатион (m/z 306) распадается с выбросом CO. Оба направления приводят к образованию монобромзамещенного фрагмента с m/z 279/281 и, вероятно, по этой причине данный пик в спектре имеет максимально высокую интенсивность.

Подтверждающую информацию о том, что реакция N-аллилзамещенного эфира 2 с молекулярным бромом проходит именно как присоединение галогена к олефиновой связи, дает и сравнительный анализ спектров ЯМР ^1H исходного эфира 2 и его дибромзамещенного производного 3 (рис. 1). Закономерно, что существенные изменения спектра при этом наблюдаются лишь в области 3,9-6,0 м.д. На первый взгляд, мультиплетность сигналов протонов N-алкильного заместителя (см.

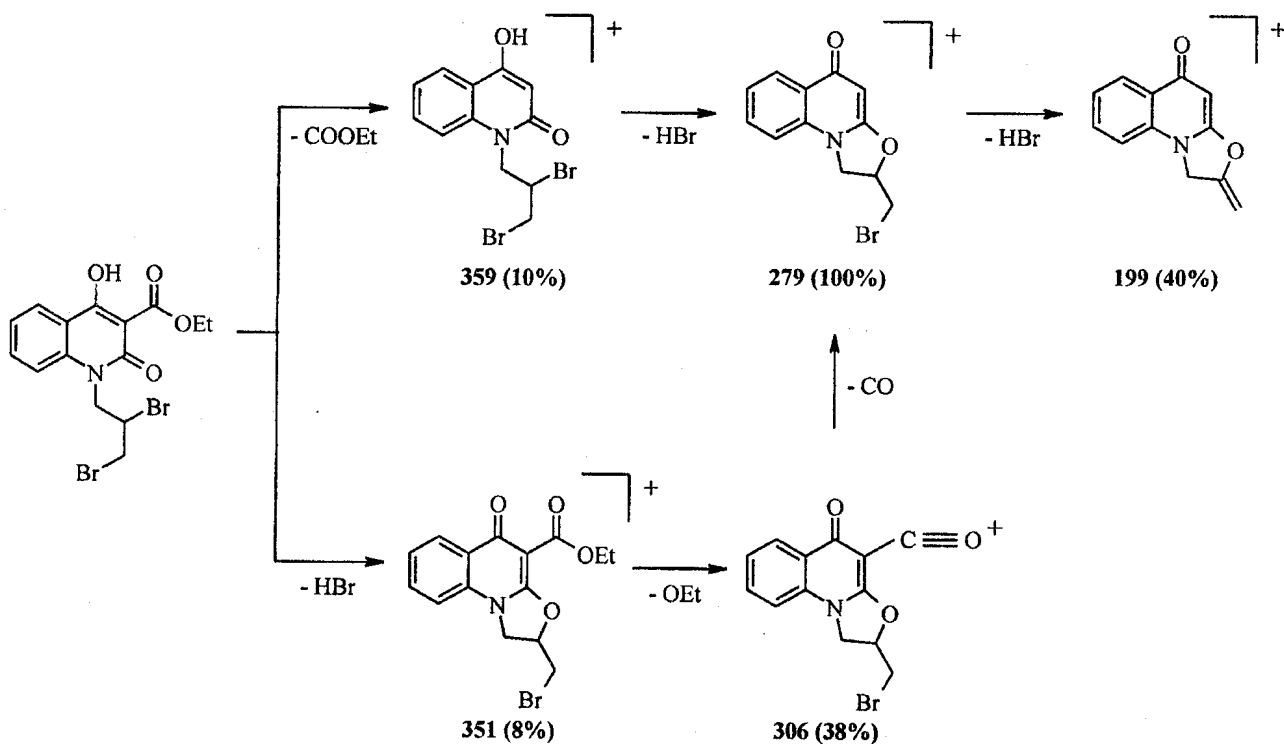


Схема 3

Примечание. Значения m/z приведены только для изотопа ^{79}Br

рис. 1б) несколько необычна. В расчетном спектре СНBr-группа дает квинтет, NCH₂- и BrCH₂-группы — дублеты, что значительно отличается от экспериментальных данных. Объясняется это тем, что эфир 3 может существовать в виде пары диастереомеров, поскольку в его молекуле имеются два хиральных центра — пирамидальный атом азота с неэквивалентными заместителями и атом СВr(CH₂)₂. С учетом этих особенностей наблюдаемая мультиплетность сигналов протонов 2,3-дибромпропильного заместителя вполне соответствует тому, что следовало ожидать для данных спиновых систем [9]. О превращении N-аллильного фрагмента в замещенный пропильный свидетельствует также и заметное смещение соответствующих сигналов в сильное поле.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹H синтезированных соединений записаны на приборе Varian Mercury-VX-200 в растворе DMSO-D₆, рабочая частота — 199,97 МГц, растворитель — DMSO-D₆, внутренний стандарт ТМС. Хроматомакс-спектры дибромзамещенного эфира 3 зарегистрированы на магнитном масс-спектрометре KRATOS MS 890 А, ионизация электронным ударом 70 эВ при прямом вводе образца, нагрев штока прямого ввода теплом камеры, температура камеры — 250°C и на приборе Hewlett Packard 5890/5972 в режиме полного сканирования в диапазоне 35...700 m/z, ионизация электронным ударом 70 эВ; хроматографическая колонка Hewlett Packard-5MS: длина 25 м, внутренний диаметр 0,2 мм, неподвижная фаза — пленка полисилоксана (5% дифенилполисилоксан, 95% диметилполисилоксан) толщиной 0,33 микрон, газ-носитель гелий.

Моногидрат этилового эфира 1-аллил-4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты (2). К нагретым до 220°C 2,31 мл (0,011 Моль) триэтилметантрикарбоксилата при перемешивании в течение 30 мин небольшими порциями прибавляют 1,35 мл (0,01 Моль) N-аллиланилина, предоставляя возможность выделяющемуся этилового спирту свободно отгоняться из реакционной смеси. Охлаждают, после чего прибавляют 30 мл 10%-ного водного раствора Na₂CO₃, нагревают до кипения, чистят углем и фильтруют. Фильтрат подкисляют HCl до pH 4. Выделившийся осадок эфира 2 отфильтровывают, промывают водой, сушат. Выход — 2,65 г (91%). Т.пл. — 82–84°C (диэтиловый эфир). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., (J, Гц): 13,25 (1H, с, OH); 8,05 (1H, д, J=7,9; H-5); 7,69 (1H, тд, J=7,0 и 1,8; H-7); 7,40 (1H, д, J=8,2; H-8); 7,27 (1H, т, J=7,8; H-6); 5,89 (1H, м, CH); 5,07 (2H, дд, =CH₂); 4,82 (2H, д, J=4,2; NCH₂); 4,34 (2H, к, J=6,9; COOCH₂); 1,30 (3H, т, J=6,9; COOCH₂CH₃).

Смешанная проба с образцом эфира 2, полученным по методике работы [10], не дает депрессии температуры плавления, их спектры ЯМР ¹H идентичны.

Рентгеноструктурное исследование моногидрата этилового эфира 1-аллил-4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты (2). Экспериментальные интенсивности дифракционных отражений получены на автоматическом дифрактометре CAD4 (λMoKα, графитовый монохроматор, ω-сканирование). Параметры элементарной ячейки определяли и уточняли по 25 рефлексам в интервале углов θ 12–13°. Моногидрат эфира 2 кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой P 2₁/c (a=9,917(3), b=12,434(4), c=11,894(3) Å, α=90,0°, β=101,86(2)°, γ=90,0°, V=1435,3(7) Å³, Z=4, d_{выч.}=1,348 г/см³, μ=0,102 см⁻¹). Дифрактометрический эксперимент проводился на кристалле с линейными размерами 0,45x0,45x0,18 мм (θ_{макс.}=26,96°). Всего собрано независимых 2973 рефлексов. Число уточняемых параметров — 196. Результаты уточнения структуры: GooF=1,024, R₁/wR₂ [I>2σ(I)] 0,0691 / 0,1786, Δρ_{макс.} / Δρ_{мин.}: 0,395 / -0,253 е Å⁻³. Первичная обработка экспериментальных наборов дифракционных данных проводилась по комплексу программ WinGX [11]. Координаты неводородных атомов были получены с использованием прямых методов и уточнены МНК в анизотропном приближении по программному комплексу SHELX-97 [12]. Позиции всех атомов водорода в “жестких” структурных фрагментах были рассчитаны из геометрических соображений и уточнялись в рамках модели “атома-наездника”. Атомы водорода молекул воды локализованы объективно из разностного Фурье-синтеза электронной плотности и уточнялись МНК в изотропном приближении. Полная кристаллографическая информация (CIF) по моногидрату этилового эфира 1-аллил-4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты (2) депонирована в Кембриджской Базе Структурных Данных [13] (депонент №257728). Межатомные расстояния и валентные углы систематизированы в табл. 1 и 2. Параметры межатомных контактов, рассчитанных с использованием программы PARST-95 [14], представлены в табл. 3. Пространственное расположение атомов в молекуле исследованного соединения и их нумерация получены с использованием программы ORTEP-3 [15] и показаны на рисунке, выполненном по программе PLUTON-96 [16].

Этиловый эфир 1-(2,3-дибромпропил)-4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты (3). К раствору 2,91 г (0,01 Моль) моногидрата этилового эфира 1-аллил-4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты (2) в 50 мл 70%-ной уксусной кислоты при перемешивании прибавляют 0,52 мл (0,01 Моль) брома (его обесцвечивание происходит практически мгновенно). Разбавляют реакционную смесь водой, осадок эфира 3 отфильтровывают, промывают холодной водой, сушат. Выход — 3,57 г (83%). Т.пл. — 247–249°C (DMFA). Масс-спектр: m/z (I отн., %): 359 (10) [M — COOEt]⁺, 351 (8) [M — HBr]⁺, 306 (38)

$[M - HBr - OEt]^+$, 279 (100) $[M - COOEt - Br]^+$,
 $[M - HBr - OEt - CO]^+$, 199 (40) $[279 - HBr]^+$,
 приведенны значения m/z только для изотопа ^{79}Br .
 Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., (J, Гц): 13,18 (1H, с, OH);
 8,09 (1H, дд, J=7,7 и 1,7; H-5); 7,73 (1H, тд, J=7,7
 и 1,6; H-7); 7,45 (1H, д, J=8,8; H-8); 7,38 (1H, тд,
 J=7,8 и 1,0; H-6); 5,55 (1H, м, CHBr); 4,62 (1H, т,
 J=9,6; NCH); 4,23 (1H, т, J=9,6; NCH); 4,17 (2H,
 к, J=7,0; COOCH₂); 3,99 (2H, т, J=4,6; CH₂-Br);
 1,24 (3H, т, J=7,0; COOCH₂CH₃). Найдено, %: C
 — 41,75; H — 3,63; N — 3,19. C₁₅H₁₅Br₂NO₄.
 Вычислено, %: C — 41,60; H — 3,49; N — 3,23.

Выводы

1. Усовершенствована методика одностадийного синтеза этиловых эфиров 1-алкил-4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновых кислот взаимодействием соответствующих N-алкиланилинов с триэтилметантрикарбоксилатом.

2. Экспериментально установлено, что реакция этилового эфира 1-аллил-4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты с молекулярным бромом проходит как присоединение галогена по олефиновой связи аллильного фрагмента.

Литература

1. Kutyrev A., Kappe T. // *J. Heterocycl. Chem.* — 1997. — Vol. 34, №3. — P. 969-972.
2. Jonsson S., Andersson G., Fex T. et al. // *J. Med. Chem.* — 2004. — Vol. 47, №8. — P. 2075-2088.
3. Українець І.В., Горохова О.В., Сидоренко Л.В. и др. // *ЖОФХ.* — 2003. — Т. 1, вып. 3-4. — С. 45-48.
4. Busing W.R., Levy H.A. // *Acta Crystallogr.* — 1964. — Vol. 17. — P. 142.
5. Егорова А.В., Скрипинец Ю.В., Антонович В.П. и др. // *ЖОФХ.* — 2004. — Т. 2, вып. 4 (8). — С. 32-37.
6. Українець І.В., Петрушова Л.А., Сидоренко Л.В. и др. // *ЖОФХ.* — 2004. — Т. 2, вып. 3 (7). — С. 26-31.
7. Сайкс П. *Механизмы реакций в органической химии.* — М.: Химия, 1991. — 448 с.
8. Терентьев П.Б., Станкявичюс А.П. *Масс-спектрометрический анализ биологически активных азотистых оснований.* — Вильнюс: Мокслас, 1987. — 280 с.
9. Gunther H. *NMR Spectroscopy: Basis principles, concepts, and applications in Chemistry.* — Chichester: John Wiley and Sons Ltd., 1995. — 602 p.
10. Українець І.В., Горохова О.В., Таран С.Г. и др. // *XFC.* — 1994. — №7. — С. 958-966.
11. Farrugia L.J., WinGX. *X-Ray Crystallographic Programs for Windows.* — University of Glasgow, U.K., 2003.
12. Sheldrick G.M. *SHELX-97. Program for the Solution and the Refinement of Crystal Structures.* — University of Gottingen, Germany, 1997.
13. Allen F.H. // *Acta Cryst., Sec. B.* — 2002. — Vol. 58. — P. 380-388.
14. Nardelli M. // *J. Appl. Cryst.* — 1995. — Vol. 28. — P. 659.
15. Farrugia L.J. *ORTEP-3 for Windows.* — University of Glasgow, U.K., 2003.
16. Spek A.L. *PLUTON-96. Molecular Graphics Program.* — University of Utrecht, The Netherlands, 1996.

Надійшла до редакції 21.12.2004 р.