

УДК 547.979.733

Кислотные свойства порфиринов и родственных соединений***И. Алькорта, Ф. Бланко, Х. Эльгеро***Instituto de Química Múdica, CSIC, Juan de la Cierva, 3, E-28006 Madrid, Spain, E-mail ibon@iqm.csic.es***Введение**

Порфирины и родственные им системы (фталоцианины, субфталоцианины, изокорролы, сапфирины, порфицены, субзапорфирины, инвертированные порфирины и др.) — чрезвычайно важные соединения, однако в имеющихся до сих пор публикациях их свойства не рассматриваются на должном уровне [1–5]. В такой же степени, как и порфицены [10], стали популярны порфирины, в которых оба пиридинподобных атома азота замещены атомами серы [6, 7], селена [8] и теллура [8, 9].

Наиболее активно изучаются кислотно-основные свойства этих соединений. В большинстве работ внимание сосредоточено на моно- и дипротонировании атомов N в упомянутых молекулах [11–18]. Вместе с тем не меньший интерес представляет способность NH-группы порфиринового цикла к депротонированию с образованием моноаниона при взаимодействии с фосфазинными основаниями [19–21] и дианионов под действием сильных оснований [22]. Физико-химические свойства этих частиц охарактеризованы с помощью ЯМР и спектроскопии в видимой области.

В предыдущих теоретических работах [23] подчеркивалась важность учета электронной корреляции для адекватного описания геометрии порфиринов и родственных им систем [24, 25]. Систематическое изучение возможных изомеров порфиринового ядра проводилось несколькими научными группами [26–29]. Расчетами было показано, что *транс-транс*-перенос водо-

рода является двухступенчатым процессом, протекающим через *цис*-интермедиат [30, 31].

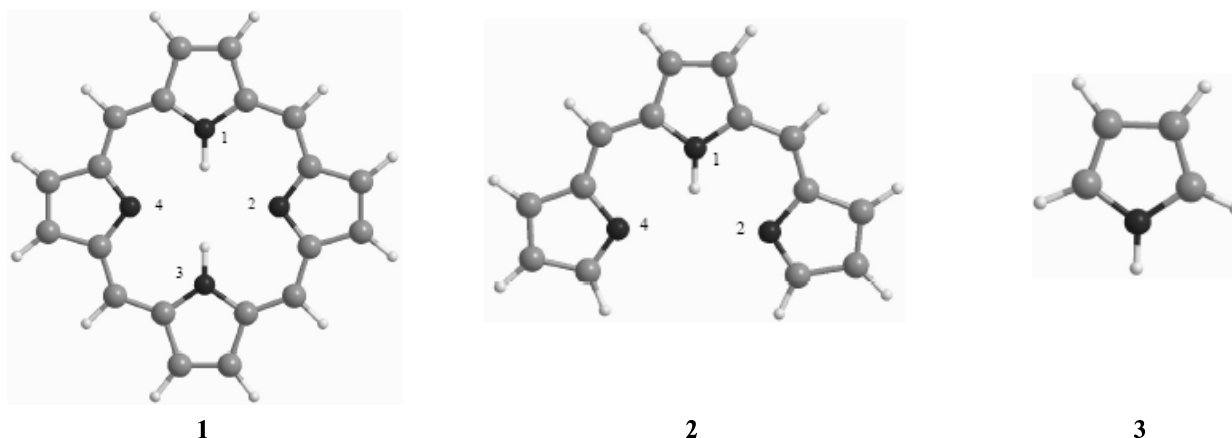
Методы расчетов

Все изучаемые структуры были оптимизированы с использованием программных пакетов Gaussian-98 и Gaussian-03 [32, 33] в рамках теории функционала плотности методом B3LYP/6-31+G(d,p) [34–36]. Для подтверждения того, что найденные геометрические параметры действительно соответствуют локальным минимумам на поверхности потенциальной энергии, были выполнены расчеты частот колебаний на том же вычислительном уровне.

Электронная плотность изучаемых молекулярных систем анализировалась в рамках методологии «Атомы в молекулах» (Atoms in Molecules, AIM) [37, 38] с использованием программ PROAIMV [39] и Morphy-98 [40].

Результаты и их обсуждение*Порфирин и его молекулярные фрагменты*

Изучены два таутомера порфиринового цикла и их моно- и дианионы, а также две системы, которые могут рассматриваться как фрагменты порфиринового кольца — одна с тремя пиррольными кольцами, другая — сам пиррол в нейтральной и анионной формах (рис. 1). В табл. 1 представлены результаты квантово-химических расчетов энергетических характеристик молекулы порфирина **1**, системы из трех пиррольных колец **2** и пиррола **3**.

Рис. 1. Порфирин **1** и его молекулярные фрагменты **2** и **3**

* Перевод с английского П.М. Полещука.

Таблица 1

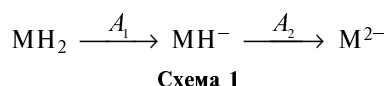
Энергетические характеристики порфирина **1** и его молекулярных фрагментов **2** и **3**.

E_{tot} — полная электронная энергия нейтральных молекул **1**, **2**, **3** (в а.е.); E_{rel} — относительная энергия таутомера порфиринового цикла; A_1 и A_2 — энергия депротонирования, кДж/моль. Расчет методом B3LYP/6-31+G(d,p)

Система	E_{tot}	$E_{\text{rel}}(1H,2H)$	A_1	A_2
1	-989,611678*	35,1	1499,4	1867,5
2	-704,357737		1497,6	
3	-210,188173		1534,7	

* Для таутомера (1H,3H).

Согласно расчетам методом MP2, выполненным в предыдущих работах [27, 29, 31, 41, 42], таутомер порфиринового цикла **1** (1H,3H) более стабилен, чем (1H,2H). Энергия таутомера (1H,2H) больше на 32 кДж/моль, что находится в хорошем соответствии с полученным в настоящей работе результатом. Энергии первого (A_1) и второго (A_2) актов депротонирования вычислялись как разность между электронными энергиями нейтральной молекулы и моноаниона в первом случае, и моноаниона и дианиона — во втором (схема 1).



Результат B3LYP/6-31+G(d,p) расчета энергии первого акта депротонирования (1496,1 кДж/моль), включающего поправку на энергию нулевых колебаний, хорошо согласуется с экспериментально определенной энергией монодепротонирования соединения **3** (1504,1±1,3 кДж/моль).

Сравнение полученных энергий депротонирования, показывает, что открытая молекулярная система **2** обладает такой же кислотностью, что и порфирин **1**, причем последний в газовой фазе имеет более высокую кислотность, чем пиррол **3**. Как следовало ожидать, величина A_2 значительно больше энергии A_1 из-за энергетических затрат при генерировании двухзарядных систем.

В табл. 2 приведены межатомные расстояния для внутренних атомов азота в порфириновом цикле **1** и в системе **2**. В случае **1** депротонирование практически не влияет на общую структуру молекулы, что выражается в небольших изменениях межатомных расстояний (см. табл. 2). Что касается **2**, то гибкая геометрия этой системы позволяет уменьшить отталкивание между атомами азота в депротонированной форме, что проявляется в больших изменениях геометрических параметров. В жесткой молекуле **1** этот процесс затруднен. Среди наблюдаемых изменений особого внимания заслуживает заметное сокращение расстояний N1-N2 и N1-N3 в моноанионе **1**, что связано с усилением водородной связи между этими фрагментами, и удлинение расстояний N2-N3 и N2-N4 вследствие наличия отрицательного заряда на этих группах. В таутомере (1H,2H) расстояние N1-N2 несколько увеличено из-за присутствия атомов водорода на этих атомах.

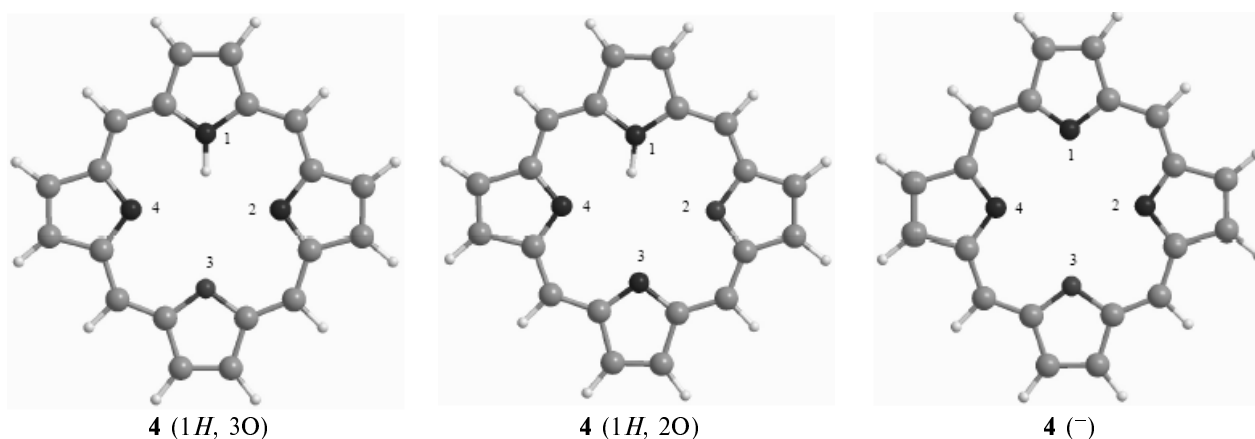
Аналоги порфирина с гетероатомом, отличным от азота

Исследованы аналоги порфирина, в которых один из атомов азота заменен кислородом, серой или селеном (рис. 2). Рассчитанные энергетические характеристики этих структур (табл. 3) показывают, что изомер (1H,3X), который может рассматриваться как аналог таутомера (1H,3H) порфирина, наиболее стабильный, причем его относительная устойчивость растет по мере увеличения размера атома X.

Таблица 2

Межатомные расстояния R (в Å) для внутренних атомов азота в **1** и **2**

R	1 (1H,3H)	1 (1H,2H)	1 (⁻)	1 (²⁻)	2	2 (⁻)
N1-N2	2,938	3,215	2,911	2,956	2,873	3,285
N1-N3	4,237	4,178	4,129	4,181		
N2-N3	2,938	2,721	2,955	2,956		
N2-N4	4,073	4,178	4,167	4,181	3,947	5,137

Рис. 2. Порфириновые аналоги **4** с атомом кислорода вместо азота

Энергетические характеристики аналогов порфирина (1*H*,3*X*) и (1*H*,2*X*).

Обозначения величин и единицы измерения см. в табл. 1

X, система	Симметрия*	$E_{tot}(1H,3X)$	$E_{rel}(1H,2X)**$	A_1
O, 4	C_{2v}, C_s, C_{2v}	-1009,444407	20,6	1534,6
S, 5	C_{2v}, C_s, C_{2v}	-1332,414824	35,6	1492,8
Se, 6	C_{2v}, C_s, C_{2v}	-3333,644887	38,5	1466,7

* Симметрия нейтральной молекулы (1*H*,3*X*), (1*H*,2*X*) и моноаниона.
** Относительно более стабильного (1*H*,3*X*) изомера.

Что касается кислотности этих соединений, то наблюдается симбатное уменьшение энергии депротонирования A_1 (увеличение кислотности) с возрастанием размера X, так что селеновое производное оказывается более кислотным (максимальное уменьшение A_1 на 68 кДж/моль), чем кислородный аналог (отметим, что этот эффект может проявляться либо в результате увеличения стабильности аниона, либо снижения стабильности нейтральной молекулы). Сравнение этих результатов с приведенными ранее данными указывает на то, что сернистое и селеновое производные порфирина являются более сильными кислотами, чем сам порфирин.

Для оценки относительной стабильности этих веществ, были использованы изодесмические реакции, представленные на схеме 2. С использованием экспериментальных значений теплот образования пиррола, фурана и тиафена (108,3, -34,7 и 115,0 кДж/моль, соответ-

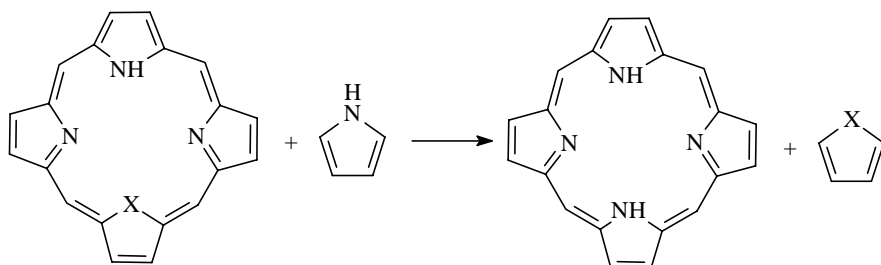


Схема 2

Энергия изодесмических реакций и теплота образования аналогов порфирина 4, 5 относительно 1 (в кДж/моль)

X, система	Энергия изодесмической реакции		Относительная теплота образования	
	нейтральная система	анион	нейтральная система	анион
O, 4	-45,46	-80,74	-97,5	-62,3
S, 5	-70,00	-63,49	-63,3	-56,8
Se, 6	-16,70	15,98		

Таблица 4

Межатомные расстояния R (в Å) для внутренних атомов в аналогах порфирина 4–6

R	4 (1 <i>H</i> ,3 <i>X</i>)	4 (–)	5 (1 <i>H</i> ,3 <i>X</i>)	5 (–)	6 (1 <i>H</i> ,3 <i>X</i>)	6 (–)
N1-N2	2,898	2,933	3,020	3,036	3,065	3,059
N1-X3	4,203	4,211	3,561	3,483	3,387	3,245
N2-X3	2,955	2,945	2,702	2,671	2,629	2,588
N2-N4	4,074	4,102	4,461	4,495	4,539	4,574

Таблица 5

ственно [43]) были найдены разности между теплотами образования нейтральных систем 4, 5 и их анионов относительно порфирина 1 (табл. 4).

Полученные результаты показывают, что за исключением аниона системы 6 продукты изодесмических реакций (порфирин и C₄H₄X) энергетически более предпочтительны, чем реагенты (4–6 и пиррол). Кроме того, проведенные расчеты показали, что соединения 4 и 5 имеют более отрицательные теплоты образования, чем 1.

Геометрические параметры кислородного аналога порфирина 4 и его аниона оказываются очень близкими к соответствующим величинам, полученным для 1 (см. табл. 5). Однако включение в порфириновый цикл атома серы или селена (системы 5 и 6) приводит к существенным молекулярным изменениям, что проявляется в увеличении межатомных расстояний N1-N2 и в еще большей степени расстояний N2-N4. При депротонировании значительно сокращаются расстояния N1-X3 в сернистом и селеновом производных порфирина, что указывает на проявление халькогенного взаимодействия между этими фрагментами [44, 45].

Циклические системы, родственные порфиринам

Для исследования были выбраны следующие системы: модель порфиринового цикла 7, дибензотетрааза[14]аннулен 8, фталоцианин 9 (для упрощения расчетов бензольные кольца были заменены на атомы Н) и порфицен 10 (рис. 3).

Энергетические характеристики этих систем представлены в табл. 6. Две из рассматриваемых здесь систем, а именно 7 и 9, внутренний цикл которых устроен подобно порфируну 1, обладают большей кислотностью, чем порфирин 1. Система 8, цикл которой несколько меньше, чем в 1, а также система 10 с иным, нежели в 1, расположением пиррольных колец, обладают меньшей кислотностью, чем 1. Таким образом, размер цикла и его форма, по-видимому, являются теми важными факторами, которые определяют кислотность рассматриваемых веществ.

Что же касается энергии отрыва второго протона A_2 в системах 1 и 7–10, то, по-видимому, она связана с энергией отрыва первого протона A_1 . Однако в случае 9 наличие дополнительно четырех атомов азота, вероятно, является фактором, способствующим большей стабилизации дианиона. Для этих энергий (A_1 и A_2) была получена корреляционная зависимость (рис. 4), описываемая полиномиальным уравнением второго порядка ($R^2 = 0,96$).

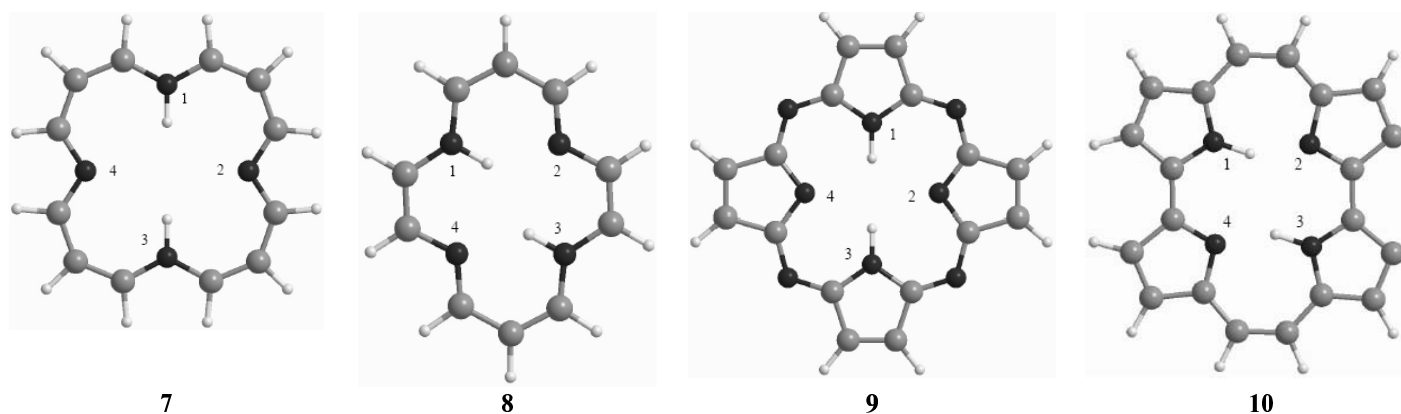


Рис. 3. Нейтральные системы, родственные порфиринам

Таблица 6

Энергетические характеристики циклических систем 7–10.
Обозначения величин и единицы их измерения см. в табл. 1

Система	Симметрия*	E_{tot}	A_1	A_2
7	D_{2h}, C_{2v}, D_{4h}	-684,675105	1464,8	1828,8
8	C_{2h}, C_s, D_{2h}	-607,276409	1541,4	1930,1
9	D_{2h}, C_{2v}, D_{4h}	-1053,761962	1438,6	1833,1
10	C_{2h}, C_s, C_{2h}	-989,611816	1520,5	1876,1

* Симметрия нейтральной молекулы, моноаниона и дианиона.

Величины межатомных расстояний в молекулах рассматриваемых соединений приведены в табл. 7. Сравнение этих величин для 7 и 1 указывает на то, что ввиду отсутствия пиррольных колец структура 7 подвержена расширению, что невозможно при жестком каркасе порфирина. Противоположный эффект наблюдается при введении дополнительно четырех атомов азота, что приводит к значительному сокращению цикла 9 по сравнению с 1. Последовательное депротонирование четырех рассматриваемых систем приводит сначала к сокращению расстояния N1-N3, а затем, при отрыве второго протона, к его увеличению.

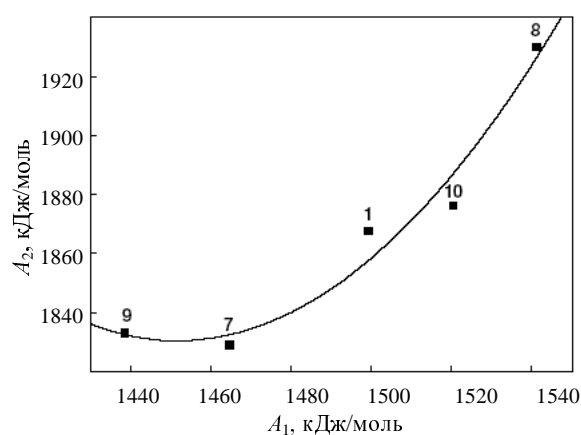


Рис. 4. Корреляция энергий отрыва первого и второго протонов в порфирине 1 и в родственных соединениях 7–10

Межатомные расстояния N2-N4, напротив, возрастают во всех четырех структурах при переходе от нейтральной формы к моноанионам, что проявляется в наибольшей степени при дальнейшем процессе депротонирования, приводящего к дианионам 7(2-) и 10(2-).

AIM анализ

Анализ электронной плотности позволяет получить информацию о наличии межатомных взаимодействий в изучаемой системе. Некоторые из них соответствуют

Таблица 7

Межатомные расстояния R (в Å) для внутренних атомов в 7–10

R	7	7(-)	7(2-)	8	8(-)	8(2-)
N1-N2	3,211	3,195	3,266	2,715	2,774	2,829
N1-N3	4,655	4,519	4,619	3,964	3,798	3,955
N2-N3	3,211	3,232	3,266	2,749	2,728	2,765
N2-N4	4,424	4,569	4,619	3,761	3,957	3,955
	9	9(-)	9(2-)	10	10(-)	10(2-)
N1-N2	2,768	2,736	2,763	2,664	2,746	2,816
N1-N3	3,992	3,866	3,908	3,966	3,897	4,018
N2-N3	2,768	2,763	2,763	2,839	2,791	2,865
N2-N4	3,832	3,912	3,908	3,819	3,927	4,018

классическим представлениям о химическом связывании, другие ответственны за слабые взаимодействия, такие как водородные связи и ван-дер-ваальсовы контакты. Отрицательное или положительное значение лапласиана в критической точке связи используется для выяснения характера взаимодействия. В данной работе, помимо ожидаемых критических точек ковалентных связей, было обнаружено большое количество слабых взаимодействий между атомами, входящими в

центральную часть цикла порфирина и родственных систем (табл. 8).

В нейтральных системах с чередующимися фрагментами NH и N обнаруженные взаимодействия соответствуют водородным связям NH...N. Интересен тот факт, что в большинстве анионов, получаемых при отрыве протонов, число связывающих взаимодействий не уменьшается, так как теперь они соответствуют N...N взаимодействиям. В качестве примера на рис. 5

Таблица 8

Свойства электронной плотности ρ в критических точках связи между внутренними атомами в циклических системах 1, 2, 4–10

Система	ρ	$\nabla^2\rho$	Взаимодействующие атомы	Межатомное расстояние, Å
1 (1H,3H)	0,0148	0,0486	H...N	2,316
1 (1H,2H)	0,0313	0,0863	H...N	1,942
1 (1H,2H)	0,0076	0,0240	N...N	3,126
1 (1H,2H)	0,0069	0,0329	H...H	2,070
1(−)	0,0147	0,0503	H...N	2,315
1(−)	0,0101	0,0337	N...N	2,956
1(2−)	0,0099	0,0338	N...N	2,956
2	0,0169	0,0558	H...N	2,242
4 (1H,3O)	0,0155	0,0521	H...N	2,287
4 (1H,3O)	0,0086	0,0309	O...N	2,955
4 (1H,2O)	0,0209	0,0649	H...N	2,137
4 (1H,2O)	0,0095	0,0310	N...N	2,993
4 (1H,2O)	0,0076	0,0330	O...H	2,541
4 (1H,2O)	0,0100	0,0353	O...N	2,887
4(−)	0,0103	0,0354	N...N	2,933
4(−)	0,0086	0,0315	O...N	2,945
5 (1H,3S)	0,0113	0,0405	H...N	2,453
5 (1H,3S)	0,0104	0,0383	S...H	2,545
5 (1H,3S)	0,0240	0,0768	S...N	2,702
5 (1H,2S)	0,0243	0,0697	H...N	2,053
5 (1H,2S)	0,0064	0,0226	N...N	3,193
5 (1H,2S)	0,0221	0,0709	S...H	2,269
5 (1H,2S)	0,0316	0,0955	S...N	2,558
5(−)	0,0086	0,0288	N...N	3,036
5(−)	0,0251	0,0803	S...N	2,671
5(−)	0,0054	0,0211	S...N	3,483
6 (1H,3Se)	0,0106	0,0387	H...N	2,499
6 (1H,3Se)	0,0176	0,0502	Se...H	2,374
6 (1H,3Se)	0,0309	0,0920	Se...N	2,629
6 (1H,2Se)	0,0255	0,0727	H...N	2,031
6 (1H,2Se)	0,0057	0,0200	N...N	3,266
6 (1H,2Se)	0,0274	0,0746	Se...H	2,215
6 (1H,2Se)	0,0480	0,1233	Se...N	2,409
6(−)	0,0084	0,0279	N...N	3,059
6(−)	0,0331	0,0966	Se...N	2,589
6(−)	0,0096	0,0318	Se...N	3,245
7	0,0088	0,0291	H...N	2,570
7(−)	0,0085	0,0292	H...N	2,584
8	0,0365	0,0982	H...N	1,883
8(−)	0,0262	0,0778	H...N	2,038
8(−)	0,0153	0,0517	N...N	2,780
8(2−)	0,0137	0,0460	N...N	2,829
9	0,0210	0,0692	H...N	2,154
9(−)	0,0208	0,0728	H...N	2,147
9(−)	0,0144	0,0533	N...N	2,763
9(2−)	0,0141	0,0537	N...N	2,763
10	0,0547	0,1219	H...N	1,691
10(−)	0,0393	0,0983	H...N	1,831
10(−)	0,0161	0,0556	N...N	2,761
10(2−)	0,0131	0,0420	N...N	2,866

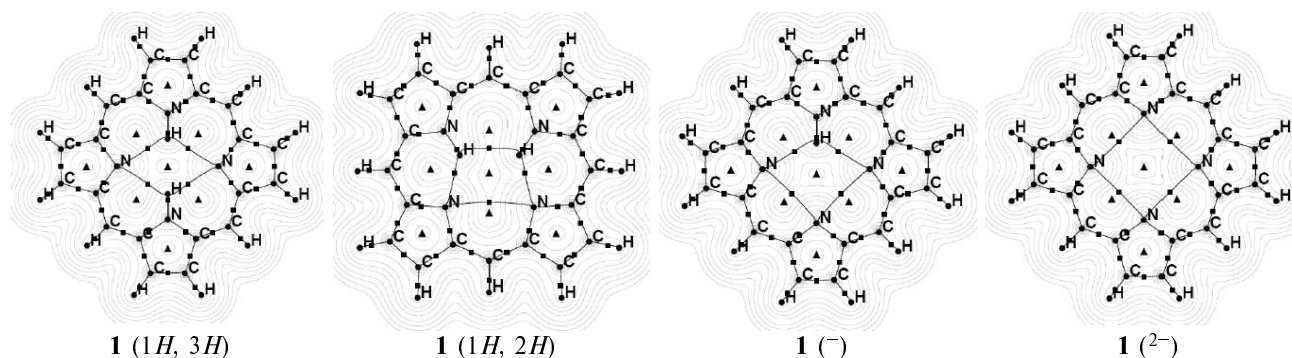


Рис. 5. Карты распределения электронной плотности в плоскости молекулы для четырех производных порфирина 1.

Положения ядер, связевых критических точек и циклических критических точек отмечены кругами, квадратами и треугольниками, соответственно. На рисунке показаны также связевые пути

приведена карта распределения электронной плотности в молекулярной плоскости для четырех производных порфирина 1. Взаимодействия между гетероатомами ($N\cdots N$, $O\cdots N$, $S\cdots N$ и $Se\cdots N$) обнаружены также и в некоторых нейтральных молекулах. Можно предположить, что причиной этих взаимодействий является большое скопление близко расположенных атомов в центральной части молекулы. Именно поэтому в анионных формах 2 и 7, циклы которых способны расширяться, указанных взаимодействий не обнару-

жено. Чтобы подтвердить это предположение, структура 7 была переоптимизирована в D_{4h} симметрии при разных расстояниях между атомами азота и центром цикла. Анализ распределения электронной плотности показал, что уже при межатомных расстояниях $N(1)-N(2)$ меньших 3,17 Å появляется критическая точка связи.

На рис. 6 представлены зависимости свойств электронной плотности в критических точках $N\cdots N$ и $N\cdots H$ связевых путей от межатомных расстояний. Чтобы проверить, имеют ли сходство свойства элек-

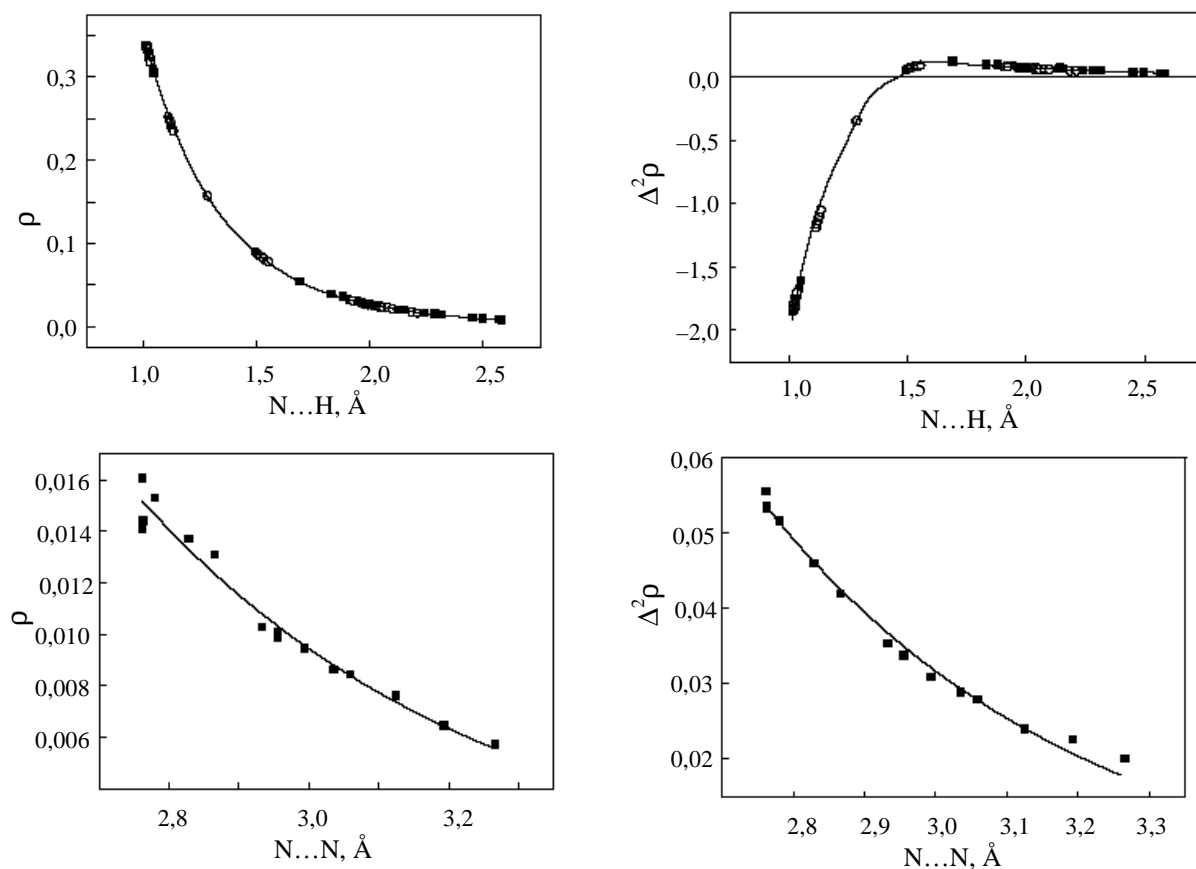


Рис. 6. Зависимость величины электронной плотности (а.е.) и лапласиана (а.е.) в критической точке связи от межатомных расстояний.

Аппроксимирующие кривые для взаимодействий $N\cdots H$ соответствуют объединенной зависимости, описанной в [47]. Кривые для взаимодействий $N\cdots N$ являются стандартными экспонентами. Черные квадраты — данные, полученные в настоящей работе, белые круги — результаты работы [46]

тронной плотности в критических точках связи, которые были найдены в настоящей работе, с аналогичными свойствами других взаимодействий, в зависимости на рис. 6, помимо результатов для N \cdots N взаимодействий, были включены ранее полученные результаты на том же расчетном уровне для большого числа димеров, содержащих водородные связи, а также для структур переходных состояний процесса переноса протона [46]. Эти зависимости ясно показывают, что два набора данных, соответствующих внутри- и межмолекулярным взаимодействиям, отвечают подобным тенденциям и могут рассматриваться вместе.

Зависимость между электронной плотностью и лапласианом в критической точке связи от межатомных расстояний может быть аппроксимирована двумя экспоненциальными кривыми. Одна из них соответствует взаимодействиям открытых электронных оболочек (для них характерны отрицательные значения лапласиана и большие величины электронной плотности), другая относится к взаимодействиям систем с закрытыми электронными оболочками, характерной особенностью которых является положительные и малые величины лапласиана и электронной плотности. Эти две экспоненциальные кривые могут быть объединены в одну зависимость, которая будет правильно описывать промежуточные значения указанных величин. В случае взаимодействий N \cdots N рассматривается только область, соответствующая взаимодействиям систем с закрытыми электронными оболочками.

Заключение

В настоящей работе было проведено теоретическое изучение кислотности порфириновой системы **I** и некоторых родственных соединений в рамках уровня расчетов B3LYP/6-31+G(d,p).

Анализ распределения электронной плотности показал наличие большого числа различных взаимодействий между атомами во внутренней области циклов рассматриваемых систем. Так, были обнаружены халькогенные взаимодействия между атомами серы или селена и расположенным напротив отрицательно заряженным атомом азота. Найденные зависимости электронной плотности и лапласиана в критической точке связи, обусловленной этими взаимодействиями, от межатомных расстояний показывают, что они подобны межмолекулярным взаимодействиям настолько, что оба набора данных могут рассматриваться как единые результаты. Особое внимание было уделено также кислотно-основному равновесию (нейтральная система/моноанион/дианион).

* * *

Работа была выполнена при финансовой поддержке Ministerio de Educaci3n y Ciencia (проект CTQ2006-14487-C02-01/BQU) и Comunidad Aut3noma de Madrid (проект № MADRISOLAR, ref. S-0505/PPQ/0225). Авторы благодарны СТИ (CSIC) за предоставленное для компьютерных вычислений время.

ЛИТЕРАТУРА

- Sessler J.L., Weyhorn S.J. Expanded, Contracted & Isomeric Porphyrins, Tetrahedron. Organic Chemistry Series. Pergamon Press Inc, 1997.
- Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. The Porphyrin Handbook. SanDiego: Academic Press, 1999.
- Lacerda P.S.S., Silva A.M.G., Tome A.C., Neves M.G.P.M.S., Silva A.M.S., Cavaleiro J.A.S., Llamas-Saiz A.L. Angew. Chem. Int. Ed., 2006, v. 45, № 33, p. 5487.
- Torres T. Ibid., 2006, v. 45, № 18, p. 2834.
- Rodr3guez-Morgade M.S., Claessens C.G., Medina A., Gonz3lez-Rodr3guez D., Guti3rrez-Puebla E., Monge A., Alkorta I., Torres T. J. Am. Chem. Soc., 2007, (в печати).
- Ulman A., Manassen J. J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, № 22, p. 6540.
- Stilts C.E., Nelen M.I., Hilmey D.G., Davies S.R., Gollnick S.O., Oseroff A.R., Gibson S.L., Hilf R., Detty M.R. J. Med. Chem., 2000, v. 43, № 12, p. 2403.
- Abe M., Hilmey D.G., Stilts C.E., Sukumaran D.K., Detty M.R. Organometallics, 2002, v. 21, № 14, p. 2986.
- Abe M., You Y., Detty M.R. Ibid., 2002, v. 21, № 21, p. 4546.
- Langer U., Hoelger C., Wehrle B., Latanowicz L., Vogel E., Limbach H.H. J. Phys. Org. Chem., 2000, v. 13, № 1, p. 23.
- Pukhovskaya S.G., Guseva L.Z., Malkova O.V., Semeikin A.S., Golubchikov O.A. Russ. J. Gen. Chem., 2003, v. 73, № 3, p. 473.
- Winnischofer H., Engelmann F.M., Toma H.E., Araki K., Rechenberg H.R. Inorg. chim. acta, 2002, v. 338, p. 27.
- Araki K., Winnischofer H., Toma H.E., Maeda H., Osuka A., Furuta H. Inorg. Chem., 2001, v. 40, № 9, p. 2020.
- Mamardashvili N.Z., Ivanova Y.B., Sheinin V.B., Golubchikov O.A., Berezin B.D. Russ. J. Gen. Chem., 2001, v. 71, № 5, p. 797.
- Khelevina O.G., Rumyantseva S.V., Chizhova N.V., Stuzhin P.A., Migalova I.S. Ibid., 2003, v. 73, № 3, p. 478.
- Khelevina O.G., Rumyantseva S.V., Kulinich V.P., Shaposhnikov G.P. Ibid., 2003, v. 73, № 2, p. 288.
- Khelevina O.G., Bubnova A.S., Makarova O.N. Ibid., 2006, v. 76, № 9, p. 1504.
- Khelevina O.G., Ferro V.R., Islyaikin M.K., Veselkova E.A., Stryapan M.G., de la Vega J.M.G. J. Phys. Org. Chem., 2005, v. 18, № 4, p. 329.
- Braun J., Hasenfratz C., Schwesinger R., Limbach H.H. Angew. Chem. Int. Edit, 1994, v. 33, № 21, p. 2215.
- Schroeder G., Brzezinski B., Podebski D., Grech E., J. Mol. Struct., 1997, v. 416, № 1–3, p. 11.
- Claramunt R.M., Elguero J., Katritzky A.R. Adv. Heterocycl. Chem., 2000, v. 77, № 1, p. 1.
- Clarke J.A., Dawson P.J., Grigg R., Rochester Ch. J. Chem. Soc. Perk in Trans. Part II, 1973, № 4, p. 414.
- См [2], ch. 47, v. 7.
- Almlof J., Fischer T.H., Gassman P.G., Ghosh A., Haser M. J. Phys. Chem., 1993, v. 97, № 42, p. 10964.
- Ghosh A. J. Phys. Chem. B, 1997, v. 101, № 16, p. 3290.
- Punnagai M., Sastry G.N. J. Mol. Struct. (Theochem), 2004, v. 684, № 1–3, p. 21.
- Punnagai M., Sateesh B., Sastry G.N. Arkivoc, 2005, v. 3, p. 258.
- Punnagai M., Joseph S., Sastry G.N. J. Chem. Sci., 2004, v. 116, № 5, p. 271.
- Wu Y.D., Chan K.W.K., Yip C.P., Vogel E., Plattner D.A., Houk K.N. J. Org. Chem., 1997, v. 62, № 26, p. 9240.
- Baker J., Kozlowski P.M., Jarzecki A.A., Pulay P. Theor. Chem. Acc., 1997, v. 97, № 1–4, p. 59.
- Reimers J.R., Lu T.X., Crossley M.J., Hush N.S. J. Am. Chem. Soc., 1995, v. 117, № 10, p. 2855.
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A., Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone

- V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Gonzalez C., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B.G., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Head-Gordon M., Replogle E.S., Pople J.A. Gaussian-98. Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.
33. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.J.A., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. Gaussian-03. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2003.
34. Becke A.D. J. Chem. Phys., 1993, v. 98, № 7, p. 5648.
35. Lee C.T., Yang W.T., Parr R.G. Phys. Rev. B, 1988, v. 37, № 2, p. 785.
36. Hariharan P.C., Pople J.A. Theor. chim. acta, 1973, v. 28, № 3, p. 213.
37. Bader R.F.W. Atoms in Molecules: A Quantum Theory. The Int. Ser. of Monographs of Chemistry, Clarendon Press, Oxford, 1990.
38. Popelier P.L.A. Atoms In Molecules. An introduction, Prentice Hall, Harlow, England, 2000.
39. Biegler-König F. W., Bader R.F.W., Tang T.H. J. Comput. Chem., 1982, v. 3, № 3, p. 317.
40. Popelier P.L.A. Bone R.G.A. MORPHY98, a topological analysis program (UMIST,Engl,EU), 1999.
41. Boronat M., Orti E., Viruela P.M., Tomas F. J. Mol. Struct. (Theochem), 1997, v. 390, p. 149.
42. Ghosh A., Almlöf J. J. Phys. Chem., 1995, v. 99, № 4, p. 1073.
43. NIST-Chemistry-Webbook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/vol. June-2005>.
44. Minkin V.I., Minyaev R.M. Chem. Rev., 2001, v. 101, № 5, p. 1247.
45. Sanz P., Yanez M., Mo O. Chem. Eur. J., 2003, v. 9, № 18, p. 4548.
46. Pícazo O., Alkorta I., Elguero J. J. Org. Chem., 2003, v. 68, № 19, p. 7485.
47. Espinosa E., Alkorta I., Elguero J., Molins E. J. Chem. Phys., 2002, v. 117, № 12, p. 5529.