

УДК 547.481+546.183:737+538.737

Кристаллическая структура новых карбоксилатных фосфатаинов и сопряженных с ними фосфониевых солей*

Ю. В. Бахтиярова,^a А. Ф. Аксунова,^a И. В. Галкина,^{a*} В. И. Галкин,^a
О. А. Лодочникова,^b О. Н. Катаева^b

^aХимический институт им. А. М. Бутлерова Казанского федерального университета,
Российская Федерация, 420008 Казань, ул. Кремлевская, 18.

Факс: (843 2) 238 7901. E-mail: vig54@mail.ru

^bИнститут органической и физической химии им. А. Е. Арбузова
Казанского научного центра Российской академии наук,
Российская Федерация, 420088 Казань, ул. Акад. Арбузова, 8

Исследованы неизвестные ранее кристаллические формы трех карбоксилатных фосфатаинов и сопряженных с ними фосфониевых солей, различающихся заместителем в β -положении по отношению к карбоксилатной группе. Структуру изученных соединений в кристалле определяют межмолекулярные электростатические взаимодействия. Это приводит к реализации *транс*-конформации карбоксилатной и фосфониевой групп.

Ключевые слова: карбоксилатный фосфатаин, рентгеноструктурный анализ, межмолекулярные взаимодействия.

Необходимость исследования строения бетаинов и сопряженных с ними фосфониевых солей связана с возможностью их применения в медицине^{1–11}, а также с тем, что их многие биологические функции определяются координационными свойствами. Способность фосфатаинов связывать ионы металлов обусловлена наличием таких функциональных групп, как фосфатная, сульфатная, карбоксилатная. Кроме анионной группы, которая ответственна за координационные свойства соединений, катионная группа не менее важна. Известно, что катионная группа в поверхностно-активных веществах определяет их взаимодействие с субстратами, критическую роль мицеллярных концентраций и пр. Ее значительную роль можно наблюдать, например, в генной терапии. Было установлено, что замещение наиболее часто встречающейся в биологических активных системах аммониевой группы на фосфониевую или арсониевую приводит к усилению трансфекционной активности и понижению цитотоксичности катионных переносчиков^{12–16}. Кроме того, арсониевые и фосфониевые соединения более стабильны, чем производные аммония^{17–20}.

Недавние исследования показали большие возможности использования трифенилфосфониевых производных в области биотехнологий благодаря их липофильной головной группе с делокализованным положительным зарядом^{21–23}.

Таким образом, комбинация фосфониевой катионной группы и карбоксилатной функциональной группы в одной молекуле является многообещающей для разработки биологически активных соединений, а исследование строения фосфатаинов, их кристаллической структуры, внутримолекулярных и межмо-

лекулярных взаимодействий в кристалле приобретает особую значимость для интерпретации свойств соединений.

В данной работе мы представляем неизвестные ранее кристаллические формы карбоксилатных фосфатаинов **1–3** с этиленовым мостиком, соединяющим фосфониевую и карбоксилатную группы и имеющим различные заместители в β -положении. Ранее нами были исследованы комплексообразующие свойства ряда карбоксилатных фосфатаинов²⁴, а также квантово-химически смоделированы и рассчитаны наиболее устойчивые конформации. По данным DFT-расчетов, в свободном состоянии для рассматриваемых фосфатаинов характерна *gаш*-конформация молекулы, обеспечивающая максимальное сближение разноименно заряженных фосфониевой и карбоксилатной групп²⁴.

Обсуждение полученных результатов

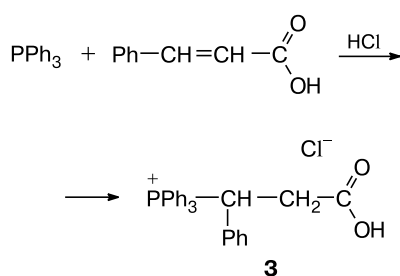
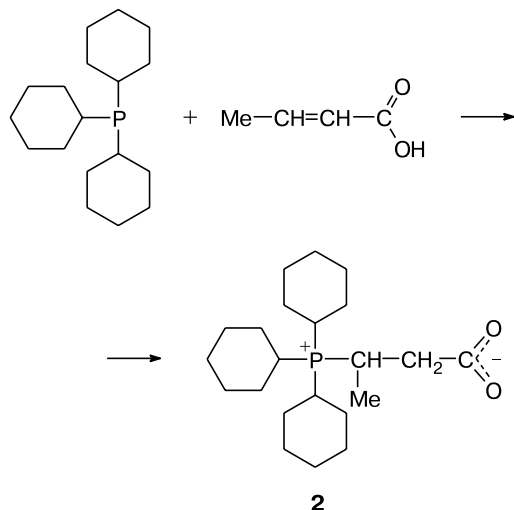
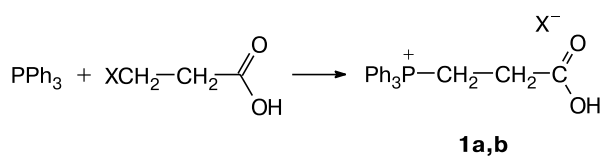
С целью изучения влияния внутри- и межмолекулярных взаимодействий, а также заместителей на структуру карбоксилатных фосфатаинов и их гидрогалогенидов в кристалле, в частности на их конформационное поведение в кристаллах, нами синтезированы соответствующие бетаины как в свободном виде, так и в виде их галоидоводородных фосфониевых солей, а затем изучено строение кристаллов четырех соединений: **1a**, **1b**, **2** и **3** (схема 1).

Синтез указанных соединений осуществлен по разработанным нами ранее методикам для других карбоксилатных фосфатаинов^{25–29} на основе реакций третичных фосфинов с непредельными карбоновыми кислотами (см. схему 1).

Изучены кристаллы соединений **1a,b** и **3** в виде фосфонийгалогенидов, стабилизированных водород-

* Посвящается академику Российской академии наук О. Г. Синяшину в связи с его 60-летием.

Схема 1



X = Cl (**a**), Br (**b**)

ными связями O—H...Cl⁻ (**1a**, **3**) и O—H...Br⁻ (**1b**), а также кристаллы соединения **2**, в которых сокристаллизуется фосфобетаин и кротоновая кислота. Рассмотренные ранее в литературе кристаллы бетаина **1** и его производных свидетельствуют об образовании разных форм фосфониевых солей: цвиттер-ионных с сольватными молекулами воды и ацетонитрила в кристаллах и протонированные с молекулами аниона фумаровой кислоты^{25–29}. Структура замещенных

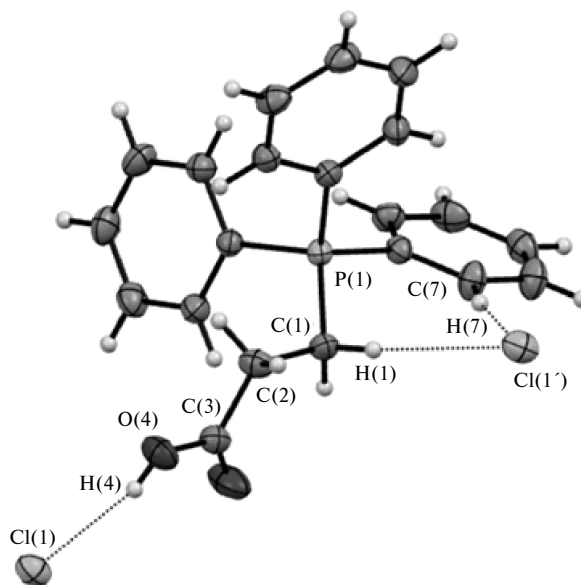


Рис. 1. Структура фосфониевой соли **1a**, пунктирными линиями отмечены водородные связи.

в β-положении бетаинов **2** и **3** практически не изучена: опубликована лишь одна структура кристалла для соединения **3**, в котором оно находится в протонированной форме с хлорид-анионом и сольватной молекулой хлороформа³⁰. Структура соединения **2** методом РСА ранее не исследовалась.

Кристалл **1a** представляет собой кристаллосольват с ацетонитрилом в соотношении 1 : 1. В отличие от изученного ранее сольвата бетаина **1** с тем же растворителем³¹, в данном случае соединение **1** находится не в цвиттер-ионной, а в протонированной форме, соответственно кристаллическая структура **1a** содержит анион хлора (рис. 1).

Атом фосфора в кристалле **1a** находится в обычном тетраэдрическом окружении с длинами связей P—C от 1.789(2) до 1.802(2) Å и значениями валентных углов у атома фосфора от 107.7(1) до 110.6(1)°. Длины связей C—O в карбоксильной группе (1.194(3) Å и 1.316(3) Å), а также выявленный атом водорода у карбоксильной группы однозначно указывают на то, что молекула существует в протонированной форме [Ph₃P(CH₂)₂CO₂H]⁺, а атом хлора выступает в качестве противоиона. В кристалле наблюдается во-

Таблица 1. Параметры водородных связей в кристаллах **1–3**

Кристалл	D—H...A	D—H	H...A	D...A	Угол D—H...A /град
		Å			
1a	O(4)—H(4)...Cl(1)	0.77(4)	2.22(4)	2.966(2)	164(4)
	C(1)—H(1)...Cl(1)	0.97	2.75	3.712(2)	173
	C(21)—H(21)...Cl(1)	0.93	2.65	3.571(3)	170
1b	O(4)—H(4)...Br(1)	0.82(3)	2.31(3)	3.128(2)	179(4)
	C(2)—H(2)...Br(1)	0.99	2.72	3.624(2)	152
2	O(26)—H(26)...O(4)	1.07(4)	1.39(4)	2.457(3)	172(4)
3	O(4)—H(4)...Cl(1)	0.95(3)	2.09(3)	3.033(2)	171(3)
	C(1)—H(1)...Cl(1)	0.98	2.49	3.427(2)	161

дородная связь между атомом водорода карбоксильной группы и анионом хлора (см. рис. 1, табл. 1)

Пространство между трифенилфосфониевыми группами соседних катионов соли **1a** занято сольватными молекулами ацетонитрила, которые заполняют каналы в кристалле (рис. 2).

Кристалл **1b**, в отличие от рассмотренного выше **1a**, не содержит молекул растворителя и включает в себя только молекулу **1** в протонированной форме и анион брома (рис. 3). Геометрия фосфониевой соли существенно отличается для двух кристаллических форм его гидрогалогенидных производных. Так, если в кристалле **1a** наблюдается классическая и наиболее распространенная *син*-конформация карбоксильной группы, то в кристалле **1b** реализуется ее редкая *анти*-конформация, описанная ранее в обзоре по кристаллизации карбоновых кислот³². Энергия *анти*-конформации меньше энергии *син*-конформации на величину порядка 2–4 ккал·моль⁻¹, и поэтому *анти*-конформация обычно наблюдается в случае реализации того или иного внутри- или межмолекулярного взаимодействия. Ранее такую конформацию мы обнаружили в кристалле представителя класса кетокислот³³, где она стабилизировалась внутримолекулярной водородной связью. В кристалле **1b**, по-видимому, *анти*-конформация карбоксильной группы реализуется в связи со стремлением атома брома к образованию не только классической водородной связи O—H...Br, но и неклассического взаимодействия C—H...Br (см. рис. 3 и табл. 1).

Кроме того, конформация центрального фрагмента P(1)C(1)C(2)C(3) меняется с *гош* (в **1a**) на *транс* (в кристалле **1b** торсионный угол 152.6(1)°). Это при-

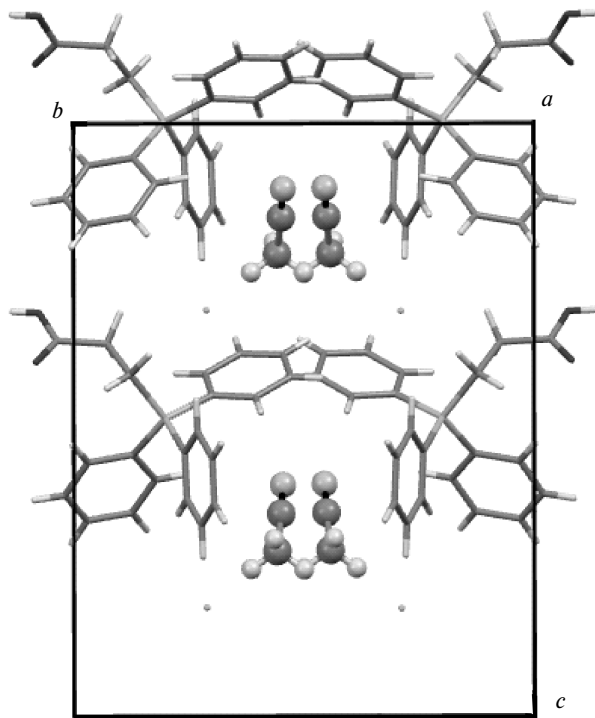


Рис. 2. Фрагмент кристаллической упаковки фосфониевой соли **1a**.

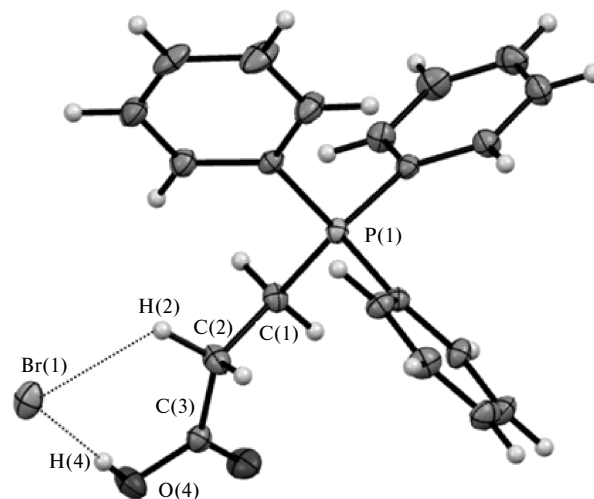


Рис. 3. Структура фосфониевой соли **1b**, пунктирными линиями показаны межмолекулярные взаимодействия.

водит к реализации более плотной упаковки молекул и отсутствию сольватных молекул в кристалле.

Кристалл **2** представляет собой молекулярный комплекс β-метилзамещенного бетаина и кротоновой кислоты с соотношением 1 : 1. В кристалле **2** геометрия атома фосфора (рис. 4) близка к той, что реализуется в кристалле соединения **1a**: значения валентных углов у атома фосфора практически идентичны (от 108.2(1) до 111.8(1)°). Однако в данном соединении замена трифенилфосфониевой группы на трициклогексилфосфониевую приводит к незначительному удлинению связей P—C. Длины связей C—O в карбоксилатной группе бетаина в кристалле **2** (1.223(3) и 1.283(3) Å), а также геометрические параметры карбоксильной группы кротоновой кислоты, в которой атом водорода выявлен и уточнен в изотропном приближении (O(26)—H(26) = 1.07(4) Å; O(4)...H(26) = 1.39(4) Å), свидетельствуют о том, что в данном случае бетаин находится в цвиттер-ионной форме.

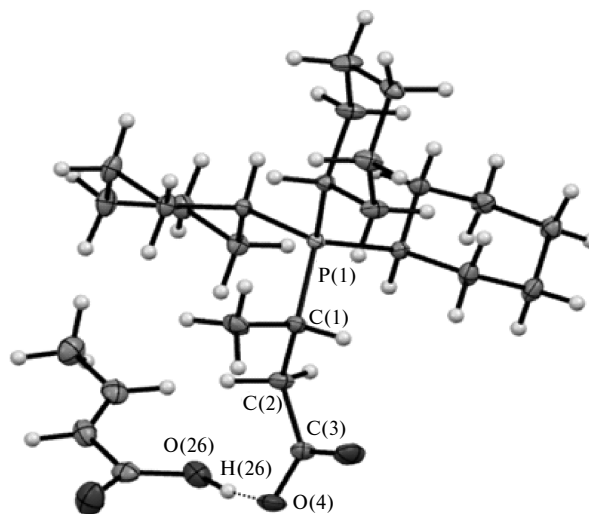


Рис. 4. Структура фосфобетаина **2**.

Кристалл **3** является фосфониевой солью, в которой карбоксильная часть протонирована, а противоионом является анион хлора. В данной структуре, как и в рассмотренном выше кристалле **1b**, реализуется *анти*-конформация карбоксильной группы, что также способствует реализации дополнительного взаимодействия $C-H\cdots Cl^-$ (рис. 5, табл. 1). Тетраэдрическая геометрия атома фосфора близка к геометрии соединения **1a**, что проявляется в аналогичных длинах связей и валентных углах. Длины связей $C-O$ карбоксильной группы (1.194(2) и 1.315(2) Å) указывают на то, что молекула бетаина представлена в кристалле протонированной формой.

Отметим, что различия в межмолекулярных взаимодействиях приводят к конформационным различиям в ряду соединений **1–3**: *гош*-конформация реализуется в соединении **1a** (торсионный угол $P(1)-C(1)-C(2)-C(3) = 126.7(1)^\circ$), *транс*-конформация — в соединениях **1b** (торсионный угол $P(1)-C(1)-C(2)-C(3) = 152.6(1)^\circ$), **2** (торсионный угол $P(1)-C(1)-C(2)-C(3) = 152.0(1)^\circ$) и **3** (торсионный угол $P(1)-C(1)-C(2)-C(3) = 176.5(1)^\circ$). Интересно, что в ранее исследованных кристаллах соединения **1**, стабилизированных молекулами воды³², анионом фумаровой кислоты²⁸, анионом фумаровой кислоты и воды²⁸, а также молекулой ацетонитрила³² реализовалась *транс*-конформация со значениями торсионных углов $P(1)-C(1)-C(2)-C(3)$ 156.1(2)—172.9(1)°. В случае соединения **1a** реализация *гош*-конформации становится более выгодной, по-видимому, благодаря слабым межмолекулярным взаимодействиям $C-H\cdots Cl$ (см. рис. 1 и табл. 1).

Таким образом, структуру изученных фосфобетаинов в кристалле определяют в основном межмолекулярные электростатические взаимодействия. Это приводит к смене *гош*-конформации, характерной для газовой фазы, на преимущественно *транс*оидную. Такая структурная лабильность карбоксилатных фосфобетаинов должна способствовать их комплексообразующим свойствам, поскольку позволяет лигандам

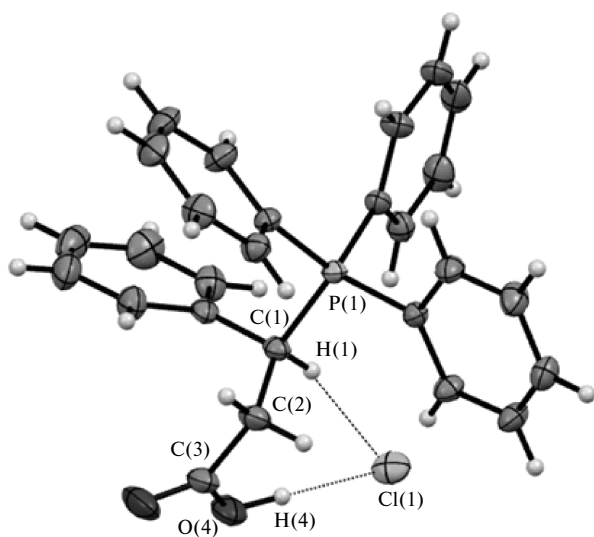


Рис. 5. Структура фосфониевой соли **3**.

принимать конформацию, оптимальную для координации металла.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР 1H и ^{31}P регистрировали на приборе «Bruker Avance-400». ИК-спектры записывали на приборе «IR Prestige-21» в диапазоне 400—3700 cm^{-1} в вазелиновом масле или жидкой пленке между пластинами КВг.

Синтез (2-карбоксиил)трифенилфосфоний хлорида (1a). Смесь 1 г (0.0038 моля) трифенилфосфина и 0.43 г (0.0038 моля) ω -хлорпропионовой кислоты сплавляли на водяной бане при температуре 100 °С в течение 21 ч. Сплав обработали водой, при этом часть твердого вещества перешла в раствор, нерастворимый в воде белый осадок не прореагировавшего трифенилфосфина и образованного в ходе реакции трифенилфосфиноксида отфильтровали. Водный фильтрат упарили, образовавшийся белый осадок промыли диэтиловым эфиром. Выход 0.95 г (57.2%), т.пл. 198 °С (из ацетонитрила). Проба Бельштейна положительна. Хорошо растворяется в воде и хлороформе. Не растворяется в диэтиловом эфире. ИК-спектр (таблетки с КВг), ν/cm^{-1} : 1160 с ($C-O$); 1223 ср (СОН); 1710 (СООН); 2945 ср (ОН). Спектр ЯМР 1H (D_2O , δ , м.д.): 2.47 (м, 2 H, PC_2H_2); 3.44 (м, 2 H, PC_2H_2); 7.35—7.85 (м, 15 H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (D_2O , δ , м.д., $J/Гц$): 17.36 (д, PC_2H_2 , $^1J_{P,C} = 56.1$); 26.54 (с, PC_2H_2); 117.25 (д, C_{ipso} , $^1J_{P,C} = 87.4$); 130.08 (д, C_o , $^2J_{P,C} = 12.8$); 133.46 (д, C_m , $^3J_{P,C} = 10.2$); 135.17 (д, C_p , $^4J_{P,C} = 2.6$); 174.17 (д, СООН, $J_{P,C} = 15.1$). Спектр ЯМР ^{31}P (D_2O , δ , м.д.): 24.83. Найдено (%): С, 67.91; Н, 5.35; Cl, 9.80; Р, 8.34. $C_{21}H_{20}ClO_2P$. Вычислено (%): С, 68.04; Н, 5.40; Cl, 9.56; Р, 8.36.

Синтез (2-карбоксиил)трифенилфосфоний бромид (1b). Продукт **1b** получали аналогично **1a** — сплавлением 0.5 г (0.0019 моля) трифенилфосфина и 0.29 г (0.0019 моля) ω -бромпропионовой кислоты при 100 °С в течение 23 ч. Выход 0.618 г (78.4%), белый порошок, т.пл. 195 °С (из ацетонитрила). Хорошо растворяется в воде, хлороформе. Не растворяется в диэтиловом эфире. ИК-спектр (таблетки с КВг), ν/cm^{-1} : 1200 с ($C-O$); 1225 ср (СОН); 1720 (СООН); 2945 ср (ОН). Спектр ЯМР 1H (D_2O , δ , м.д.): 2.45 (м, 2 H, PC_2H_2); 3.49 (м, 2 H, PC_2H_2); 7.35—7.85 (м, 15 H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (D_2O , δ , м.д., $J/Гц$): 17.35 (д, PC_2H_2 , $^1J_{P,C} = 56.1$); 26.54 (д, PC_2H_2 , $^2J_{P,C} = 1.9$); 117.25 (д, C_{ipso} , $^1J_{P,C} = 87.4$); 130.06 (д, C_o , $^2J_{P,C} = 12.8$); 133.48 (д, C_m , $^3J_{P,C} = 10.2$); 135.14 (д, C_p , $^4J_{P,C} = 2.6$); 174.18 (д, СООН, $J_{P,C} = 15.3$). Спектр ЯМР ^{31}P (D_2O , δ , м.д.): 23.41. По данным элементного анализа соль стабилизирована молекулой ацетонитрила. Найдено (%): С, 61.23; Н, 4.20; Br, 17.40; Р, 7.40. $C_{23}H_{23}BrNO_2P$. Вычислено (%): С, 60.53; Н, 5.04; Br, 17.53; Р, 6.80.

Синтез 3-(трициклогексилфосфонио)бутаноата (2). К раствору 0.364 г (0.0013 моля) трициклогексилфосфина в 5 мл бензола при постоянном перемешивании добавляли по каплям раствор 0.112 г (0.0013 моля) кротоновой кислоты в 5 мл ацетонитрила. Реакционную смесь выдерживали в течение одной недели при комнатной температуре. Растворитель удалили в вакууме. При добавлении диэтилового эфира выпал осадок в виде белого порошка, который промыли диэтиловым эфиром, отфильтровали и высушили в вакууме. Полученный продукт **2** хорошо растворим в хлороформе, ацетоне, воде, т.пл. 154 °С (из пентана). Выход 0.231 г (48.53%). ИК-спектр (вазелиновое масло), ν/cm^{-1} : 1600 (COO^-). Спектр ЯМР ^{31}P (CD_3CN , δ , м.д.): 34.8. Найдено (%): С, 67.94; Н, 9.77; Р, 6.68. $C_{26}H_{45}O_4P$. Вычислено (%): С, 68.87; Н, 10.15; Р, 6.84.

Таблица 2. Параметры РСА карбоксилатных фосфатаинов

Параметр	1a	1b	2	3
Брутто-формула	C ₂₁ H ₂₀ ClO ₂ P·C ₂ H ₃ N	C ₂₁ H ₂₀ BrO ₂ P	C ₂₂ H ₃₉ O ₂ P·C ₄ H ₆ O ₂	C ₂₇ H ₂₄ ClO ₂ P
Молекулярная масса/г·моль ⁻¹	411.84	415.25	452.59	446.88
Z	4	4	2	4
Сингония	Ромбическая	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная
Расчетная плотность, ρ/г·см ⁻³	1.240	1.444	1.202	1.321
Коэффициент поглощения, μ/см ⁻¹	2.63	22.47	1.39	2.63
T/К	296(2)	198(2)	198(2)	296(2)
a/Å	9.2404(5)	9.5369(5)	9.528(1)	9.851(1)
b/Å	13.6091(8)	14.3626(7)	10.629(1)	13.716(2)
c/Å	17.540(1)	13.9618(7)	12.757(1)	16.632(2)
α/град	90	90	101.736(1)	90
β/град	90	92.698(1)	93.269(1)	91.237(4)
γ/град	90	90	97.232(1)	90
V/Å ³	2205.7(2)	1910.3(2)	1250.3(2)	2246.7(5)
Пространственная группа	<i>Pca</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Число отражений				
измеренных	17685	19238	5930	29618
независимых с $I > 2\sigma(I)$	4377	3460	4257	3747
R_{int}	0.0347	0.0333	0.0607	0.0375
Диапазон измерения $\theta_{min}-\theta_{max}$ /град	2.32 — 27.99	2.035 — 27.99	1.636 — 28.00	1.925 — 25.997
Полнота данных	0.99	1.000	0.982	1.000
R_1 ($I > 2\sigma$)	0.0314	0.0321	0.0572	0.0339
wR_2 (по всем рефлексам)	0.0750	0.0764	0.1274	0.0987
GOOF	0.958	1.045	1.029	1.043
Число параметров	258	230	297	284
Экстремумы остаточной электронной плотности (ρ_{max}/ρ_{min})/e·Å ⁻³	0.206/−0.150	0.298/−0.493	0.454/−0.340	0.339/−0.220

Синтез (2-карбокси-1-фенилэтил)трифенилфосфоний хлорида (3). К раствору 0.5 г (0.0019 моля) трифенилфосфина в 5 мл ацетонитрила при постоянном перемешивании добавляли по каплям раствор 0.28 г (0.0019 моля) коричневой кислоты в 5 мл диэтилового эфира. Реакционную смесь выдерживали в течение одного месяца при комнатной температуре. С целью более эффективного выделения фосфатаина в реакционную смесь добавили небольшой избыток раствора соляной кислоты. После удаления осадка непрореагировавшего трифенилфосфина из фильтрата высадили белый кристаллический продукт с т.пл. 227—229 °С (из смеси этанол—диэтиловый эфир). Продукт **3** растворим в ацетонитриле, в воде при нагревании и нерастворим в диэтиловом эфире. Выход 0.615 г (78.85%). ИК-спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 1720 (COOH). Спектр ЯМР ³¹P (D₂O, δ, м.д.): 24.2. Найдено (%): С, 71.36; Н, 5.21; Р, 6.90; Cl, 8.15. C₂₇H₂₄O₂PCl. Вычислено (%): С, 72.56; Н, 5.38; Р, 6.94; Cl, 7.95.

Рентгеноструктурные исследования кристаллов проведены на дифрактометре «Bruker SMART Apex II» (графитовый монохроматор, λ -Mo-K α 0.71073 Å). Кристаллографические данные и параметры уточнения структур приведены в таблице 2. Полуэмпирический учет поглощения проведен по программе SADABS³³. Структуры расшифрованы прямым методом по программе SHELXS³⁴. Неводородные атомы уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении по программе SHELXL-2014³⁴. Атомы водорода при атомах углерода помещали в вычисленные положения и уточняли по модели «наездник». Гидроксильные атомы водорода выявлены из разностных рядов Фурье, их положение уточнялось изотропно на финальной стадии уточнения. Все расчеты проведены с помощью программ WinGX³⁵ и APEX2³⁶.

Данные РСА структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных, регистрационные номера 1437095 (**1a**), 1437096 (**1b**), 1437097 (**2**), 1437098 (**3**).

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности.

Список литературы

1. T. Aniszewski, *Alkaloids — Secrets of Life: Alkaloid Chemistry, Biological Significance, Applications and Ecological Role*, 1st ed, Amsterdam, Elsevier Science, 2007, 335 с.
2. G. A. Cordell, *The Alkaloids*, 64, Elsevier Science, 2007, 248 p.
3. Z. Wang, E. Klipfell, B. J. Bennett, R. Koeth, B. S. Levison, B. DuGar, A. E. Feldstein, E. B. Britt, X. Fu, Y.-M. Chung, Y. Wu, P. Schauer, J. D. Smith, H. Allayee, W. H. Wilson Tang, J. A. DiDonato, A. J. Lusis, S. L. Hazen, *Nature*, 2011, **472**, 57.
4. E. K. Perttu, A. G. Kohli, F. C. Szoka, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 4485.
5. X. Yu, J. Zheng, *J. Mol. Biol.*, 2012, **421**, 561.
6. F. Mollinedo, C. Gajate, S. Martín-Santamaria, F. Gago, *Curr. Med. Chem.*, 2004, **11**, 3163.
7. S. Azzouz, M. Maache, R. G. Garcia, A. Osuna, *Basic and Clinical Pharmacol. and Toxicology*, 2005, **96**, 60.
8. S. B. Kondapaka, S. S. Singh, G. P. Dasmahapatra, E. A. Sausville, K. K. Roy, *Mol. Cancer Ther.*, 2003, **2**, 1093.
9. T. P. Dorlo, P. P. Van Thiel, A. D. Huitema, R. J. Keizer, H. J. deVries, J. H. Beijnen, P. J. deVries, *Antimicrob. Agents Chemother*, 2008, **52**, 2855.

10. F. Widmer, L. Wright, D. Obando, R. Handke, R. Ganendren, D. Ellis, T. Sorrell, *Antimicrob. Agents Chemother.*, 2006, **50**, 414.
11. K. Barhwal, S. K. Hota, V. Jain, D. Prasad, S. B. Singh, G. Pavazhagan, *Neuroscience*, 2009, **161**, 501.
12. V. V. Floch, S. Loisel, E. Guénin, A. C. Hervé, J. C. Clément, J. J. Yaouanc, H. des Abbayes, C. Férec, *J. Med. Chem.*, 2000, **43**, 4617.
13. E. Guénin, A. C. Hervé, V. V. Floch, S. Loisel, J. J. Yaouanc, J. C. Clément, C. Férec, H. des Abbayes, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, **39**, 629.
14. A. Fraix, T. Montier, T. L. Gall, C. M. Sevrain, N. Carmoy, M. F. Lindberg, P. Lehn, P.-A. Jaffrès, *Org. Biomol. Chem.*, 2012, **10**, 2051.
15. Yu. Strobukina, M. G. Belenok, M. N. Semenova, V. V. Semenov, V. M. Babaev, I. Kh. Rizvanov, V. F. Mironov, V. E. Kataev, *J. Natur. Prod.*, 2015, **78**, 1300.
16. E. A. Чугунова, P. E. Мухаматдинова, А. Р. Бурилов, *Журн. общ. химии*, 2015, **85**, 872 [E. A. Chugunova, R. E. Mukhamatdinova, A. R. Burilov, *Russ. J. Gen. Chem. (Engl. Transl.)*, 2015, **85**, 1201].
17. T. Sakurai, K. Fujiwara, *Br. J. Pharmacol.*, 2001, **132**, 143.
18. J. S. Edmonds, K. A. Francesconi, *Appl. Organometal. Chem.*, 1988, **2**, 297.
19. C. Kojima, T. Sakurai, M. Ochiai, H. Kumata, W. Qu, M. P. Waalkes, K. Fujiwara, *Appl. Organometal. Chem.*, 2002, **16**, 421.
20. T. Rezanka, K. Sigler, *Phytochemistry*, 2008, **69**, 585.
21. A. Mattarei, L. Biasutto, E. Marotta, U. De Marchi, N. Sassi, S. Garbisa, M. Zoratti, C. Paradisi, *ChemBioChem.*, 2008, **9**, 2633.
22. S. Rodriguez-Cuenca, H. M. Cochemé, A. Logan, I. Abakumova, T. A. Prime, C. Rose, A. Vidal-Puig, A. C. Smith, D. C. Rubinsztein, I. M. Fearnley, B. A. Jones, S. Pope, S. J. R. Heales, B. Y. H. Lam, S. Guha Neogi, I. McFarlane, A. M. James, R. A. J. Smith, M. P. Murphy, *Free Radical Biol. Med.*, 2010, **48**, 161.
23. J. Ripcke, K. Zarse, M. Ristow, M. Birringer, *ChemBioChem.*, 2009, **10**, 1689.
24. I. V. Galkina, A. I. Tufatullin, D. B. Krivolapov, Y. V. Bakhtiyarova, D. R. Chubukaeva, V. V. Stakheev, V. I. Galkin, R. A. Cherkasov, B. Büchner, O. N. Kataeva, *Cryst. Eng. Comm.*, 2014, **16**, 9010.
25. В. И. Галкин, Ю. В. Бахтиярова, Н. А. Полежаева, И. В. Галкина, Р. А. Черкасов, Д. Б. Криволапов, А. Т. Губайдуллин, И. А. Литвинов, *Журн. общ. химии*, 2002, **72**, 404 [V. I. Galkin, Yu. V. Bakhtiyarova, N. A. Polezhaeva, I. V. Galkina, R. A. Cherkasov, D. B. Krivolapov, A. T. Gubaydullin, I. A. Litvinov, *Russ. J. Gen. Chem. (Engl. Transl.)*, 2002, **72**, 376].
26. V. I. Galkin, Yu. V. Bakhtiyarova, N. A. Polezhaeva, R. A. Cherkasov, D. B. Krivolapov, A. T. Gubaidullin, I. A. Litvinov, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, 1999, **147**, 91.
27. В. И. Галкин, Ю. В. Бахтиярова, Н. А. Полежаева, И. В. Галкина, Р. А. Черкасов, Д. Б. Криволапов, А. Т. Губайдуллин, И. А. Литвинов, *Журн. общ. химии*, 2002, **72**, 412 [V. I. Galkin, Yu. V. Bakhtiyarova, N. A. Polezhaeva, I. V. Galkina, R. A. Cherkasov, D. B. Krivolapov, A. T. Gubaydullin, I. A. Litvinov, *Russ. J. Gen. Chem. (Engl. Transl.)*, 2002, **72**, 384].
28. В. И. Галкин, Ю. В. Бахтиярова, Р. И. Сагдиева, И. В. Галкина, Р. А. Черкасов, Д. Б. Криволапов, А. Т. Губайдуллин, И. А. Литвинов, *Журн. общ. химии*, 2006, **76**, 452 [V. I. Galkin, Yu. V. Bakhtiyarova, R. I. Sagdieva, I. V. Galkina, R. A. Cherkasov, D. B. Krivolapov, A. T. Gubaydullin, I. A. Litvinov, *Russ. J. Gen. Chem. (Engl. Transl.)*, 2006, **76**, 430].
29. Ю. В. Бахтиярова, Р. И. Сагдиева, И. В. Галкина, В. И. Галкин, Р. А. Черкасов, Д. Б. Криволапов, А. Т. Губайдуллин, И. А. Литвинов, *Журн. общ. химии*, 2007, **43**, 215 [Yu. V. Bakhtiyarova, R. I. Sagdieva, I. V. Galkina, V. I. Galkin, R. A. Cherkasov, D. B. Krivolapov, A. T. Gubaidullin, I. A. Litvinov, *Russ. J. Gen. Chem. (Engl. Transl.)*, 2007, **43**, 207].
30. S.-L. Li, T. C. W. Mak, *J. Mol. Struct.*, 1996, **384**, 135.
31. L. Leiserowitz, *Acta Cryst.*, 1976, **B32**, 775.
32. Е. В. Миронова, М. С. Дзюркевич, О. А. Лодочникова, Д. Б. Криволапов, И. А. Литвинов, В. В. Племенков, *Журн. структур. химии*, 2012, **53**, 360 [E. V. Mironova, M. S. Dzyurkevich, O. A. Lodochnikova, D. B. Krivolapov, I. A. Litvinov, V. V. Plemenkov, *Russ. J. Struct. Chem. (Engl. Transl.)*, 2012, **53**, 361].
33. G. M. Sheldrick, *SADABS*, University of Göttingen, Germany, 2004.
34. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 2008, **64**, 112.
35. L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, 1999, **32**, 837.
36. APEX2 (Version 2.1), *SAINTPlus: Data Reduction and Correction Program (Version 7.31A)*, Bruker Advanced X-Ray Solutions, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2006.

Поступила в редакцию 16 ноября 2015;
после доработки — 5 февраля 2016