

С. Г. Ильин, М. В. Решетняк, А. И. Яновский,  
Ю. Т. Стручков<sup>а</sup>, О. Ю. Слабко<sup>б</sup>, Г. А. Вербицкий<sup>б</sup>,  
В. А. Каминский<sup>б</sup>

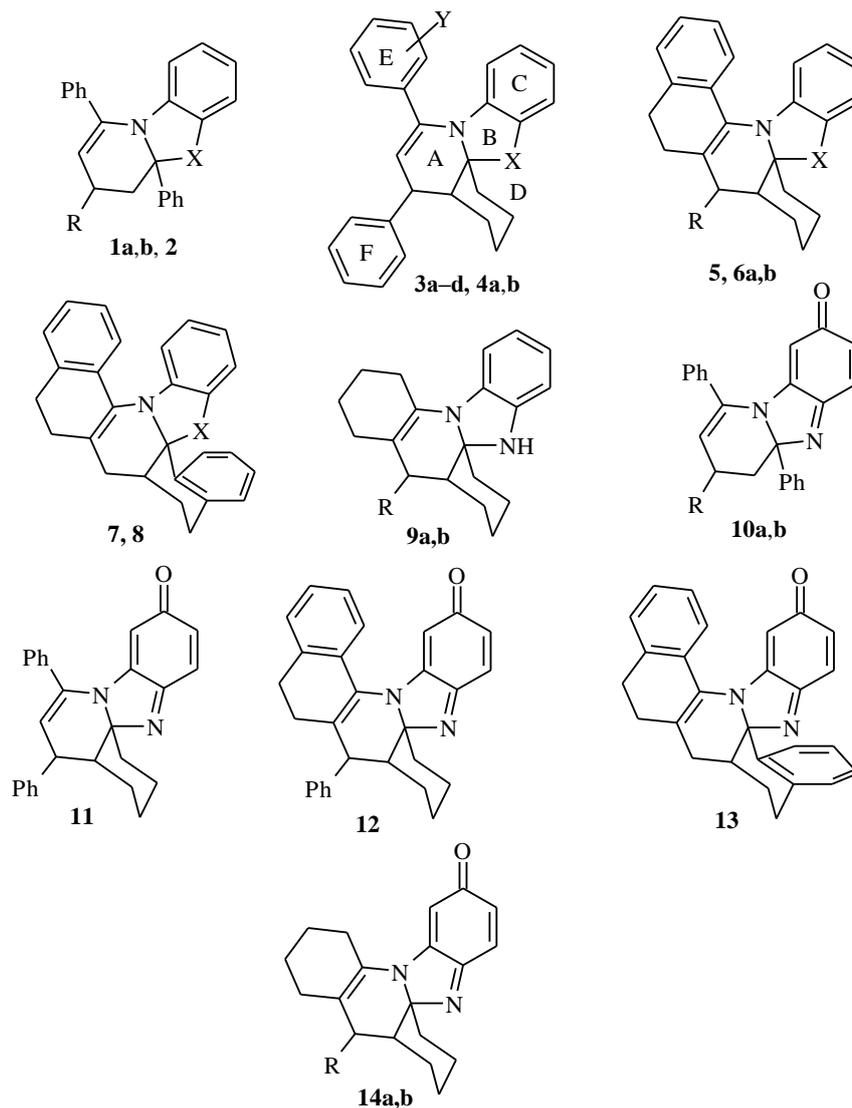
### ПРОСТРАНСТВЕННАЯ КОНФИГУРАЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ 5,5*a*,6,7-ТЕТРАГИДРОПИРИДО[1,2-*a*]БЕНЗИМИДАЗОЛА И 6,7-ДИГИДРО-5*a*H-ПИРИДО[1,2-*b*]БЕНЗОКСАЗОЛА

Методом рентгеноструктурного анализа установлены пространственные конфигурации 7,9-дифенил-5*a*,6-тетраметилен-5,5*a*,6,7-тетрагидропиридо[1,2-*a*]бензимидазола и 7,9-дифенил-5*a*,6-тетраметилен-2,5*a*,6,7-тетрагидропиридо[1,2-*a*]бензимидазол-2-она. На основании данных спектров ЯМР <sup>1</sup>H и результатов квантово-химических расчетов, выполненных методами MNDO, AM1 и PM3, аналогичная конфигурация предложена для ряда других производных 5,5*a*,6,7-тетрагидропиридо[1,2-*a*]бензимидазола и некоторых производных 6,7-дигидро-5*a*H-пиридо[1,2-*b*]бензоксазола.

**Ключевые слова:** пиридо[1,2-*a*]бензимидазолы, пиридо[1,2-*b*]бензоксазолы, рентгеноструктурный анализ, квантово-химические расчеты.

Производные 5,5*a*,6,7-тетрагидропиридо[1,2-*a*]бензимидазола (**1**, **3**, **5**, **7**, **9**) и 6,7-дигидро-5*a*H-пиридо[1,2-*b*]бензоксазола (**2**, **4**, **6**, **8**) образуются при взаимодействии 1,5-дикетонов соответственно с *o*-фенилендиамином и *o*-аминофенолом [1, 2].

Производные 5,5*a*,6,7-тетрагидропиридо[1,2-*a*]бензимидазол-2-она (**10–14**) получены окислением соответствующих 5,5*a*,6,7-тетрагидропиридо[1,2-*a*]бензимидазолов [3]. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H указанных соединений, кроме 5,5*a*,6,7-тетрагидропиридо[1,2-*a*]бензимидазолов **9** и **14**, отмечен сдвиг сигнала одного ароматического (для соединений **10–13** – хиноидного) протона в сильное поле (табл. 1); данный сигнал отнесен к протону 1-H, сближенному с ароматическим ядром, связанным с положением 9. Рассмотрение моделей с учетом этого отнесения позволило предположить *цис*-сочленение тетрагидропиридинового (А) и азолинового (В) циклов при квазиаксиальном положении связи N<sub>(10)</sub>–C<sub>(10a)</sub> относительно цикла А. Это в свою очередь предполагает *цис*-сочленение тетрагидропиридинового и бокового алициклического фрагментов (например, А/Д-сочленение в соединениях **3** и **11**). Указанные предположения были высказаны ранее относительно конфигурации продуктов взаимодействия *o*-карбоксамещенного семициклического 1,5-дикетона с *o*-аминофенолом и *o*-фенилендиамином [4].



1, 3, 5, 7 X = NH; 2, 4, 6, 8 X = O; 1, 6, 9, 10, 14 a R = H; b R = Ph; 3, 4 a Y = H;  
b Y = *p*-OCH<sub>3</sub>; c Y = *p*-NO<sub>2</sub>; d Y = *o*-NO<sub>2</sub>; 2 R = H; 5 R = Ph

Т а б л и ц а 1

Химические сдвиги ( $\delta$ , м. д.) протонов H<sub>(1)</sub> в соединениях 1–14

Соединение	$\delta^*$	Соединение	$\delta^*$	Соединение	$\delta^{*2}$
1a	5.81	4b	5.75	10a	4.85
1b	5.91	5	6.09	10b	4.94
2	5.81	6a	6.11	11	4.76
3a	5.65	6b	6.19	12	5.25
3b	5.70	7	6.15	13	5.30
3c	5.63	8	6.30	14a	5.74
3d	5.34	9a	6.60	14b	5.83
4a	5.71	9b	6.65		

\* Дублет  $J_{1,2}$  порядка 7 Гц.

\*<sup>2</sup> Дублет  $J_{1,3}$  порядка 2 Гц.

С целью точного установления пространственной конфигурации мы провели РСА соединений **3a** и **11**. Данные РСА о длинах связей, величинах валентных и эндоциклических торсионных углов и координатах атомов приведены в табл. 2–9; конфигурация молекулы соединения **11**

Т а б л и ц а 2

Длины связей ( $d$ ) в молекуле соединения **3a** и их среднеквадратические отклонения ( $\sigma$ , Å), определенные методами РСА, MNDO, AM1 и PM3

Связь	$d$ , Å			
	РСА	MNDO	AM1	PM3
C <sub>(1)</sub> –C <sub>(2)</sub>	1.401	1.41	1.40	1.40
C <sub>(1)</sub> –C <sub>(10a)</sub>	1.379	1.40	1.39	1.39
C <sub>(2)</sub> –C <sub>(3)</sub>	1.384	1.40	1.39	1.39
C <sub>(3)</sub> –C <sub>(4)</sub>	1.378	1.41	1.40	1.40
C <sub>(4)</sub> –C <sub>(4a)</sub>	1.360	1.40	1.39	1.39
N <sub>(5)</sub> –C <sub>(4a)</sub>	1.399	1.43	1.42	1.44
N <sub>(5)</sub> –C <sub>(5a)</sub>	1.493	1.50	1.51	1.52
C <sub>(6)</sub> –C <sub>(5a)</sub>	1.524	1.58	1.56	1.55
C <sub>(6)</sub> –C <sub>(7)</sub>	1.563	1.57	1.53	1.54
C <sub>(6)</sub> –C <sub>(1')</sub>	1.538	1.55	1.52	1.53
C <sub>(7)</sub> –C <sub>(8)</sub>	1.522	1.51	1.48	1.49
C <sub>(7)</sub> –C <sub>(1''')</sub>	1.520	1.53	1.50	1.51
C <sub>(8)</sub> –C <sub>(9)</sub>	1.322	1.36	1.36	1.34
C <sub>(9)</sub> –N <sub>(10)</sub>	1.443	1.42	1.41	1.44
C <sub>(9)</sub> –C <sub>(1'')</sub>	1.498	1.49	1.48	1.48
N <sub>(10)</sub> –C <sub>(5a)</sub>	1.485	1.50	1.52	1.53
N <sub>(10)</sub> –C <sub>(10a)</sub>	1.421	1.42	1.42	1.44
C <sub>(10a)</sub> –C <sub>(4a)</sub>	1.411	1.43	1.44	1.41
C <sub>(1')</sub> –C <sub>(2')</sub>	1.525	1.54	1.51	1.52
C <sub>(2')</sub> –C <sub>(3')</sub>	1.514	1.54	1.51	1.52
C <sub>(3')</sub> –C <sub>(4')</sub>	1.526	1.54	1.51	1.52
C <sub>(4')</sub> –C <sub>(5a)</sub>	1.535	1.57	1.55	1.54
C <sub>(1'')</sub> –C <sub>(2'')</sub>	1.411	1.42	1.40	1.40
C <sub>(1'')</sub> –C <sub>(6'')</sub>	1.376	1.42	1.40	1.40
C <sub>(2'')</sub> –C <sub>(3'')</sub>	1.387	1.41	1.39	1.39
C <sub>(3'')</sub> –C <sub>(4'')</sub>	1.356	1.41	1.39	1.39
C <sub>(4'')</sub> –C <sub>(5'')</sub>	1.412	1.40	1.39	1.39
C <sub>(5'')</sub> –C <sub>(6'')</sub>	1.383	1.41	1.39	1.39
C <sub>(1''')</sub> –C <sub>(2''')</sub>	1.393	1.42	1.40	1.40
C <sub>(1''')</sub> –C <sub>(6''')</sub>	1.391	1.42	1.40	1.40
C <sub>(2''')</sub> –C <sub>(3''')</sub>	1.386	1.41	1.39	1.39
C <sub>(3''')</sub> –C <sub>(4''')</sub>	1.369	1.40	1.39	1.39
C <sub>(4''')</sub> –C <sub>(5''')</sub>	1.369	1.40	1.39	1.39
C <sub>(5''')</sub> –C <sub>(6''')</sub>	1.387	1.41	1.39	1.39
$\sigma$	0.008	0.03	0.02	0.02

**Валентные углы ( $\omega$ ) в молекуле соединения 3a  
и их среднеквадратические отклонения ( $\sigma$ , град.),  
определенные методами PCA, MNDO, AM1 и PM3**

Связь	$\omega$ , град.			
	PCA	MNDO	AM1	PM3
C <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub> -C <sub>(3)</sub>	120.9	122	121	121
C <sub>(1)</sub> -C <sub>(10a)</sub> -C <sub>(4a)</sub>	121.0	120	120	121
C <sub>(2)</sub> -C <sub>(3)</sub> -C <sub>(4)</sub>	121.3	121	121	121
C <sub>(3)</sub> -C <sub>(4)</sub> -C <sub>(4a)</sub>	118.6	118	118	118
C <sub>(4)</sub> -C <sub>(4a)</sub> -N <sub>(5)</sub>	130.3	128	128	128
C <sub>(4a)</sub> -N <sub>(5)</sub> -C <sub>(5a)</sub>	107.9	108	106	107
N <sub>(5)</sub> -C <sub>(5a)</sub> -C <sub>(4')</sub>	110.3	107	109	109
C <sub>(5a)</sub> -C <sub>(6)</sub> -C <sub>(1')</sub>	110.7	112	111	111
C <sub>(5a)</sub> -C <sub>(4')</sub> -C <sub>(3')</sub>	110.6	114	112	112
C <sub>(6)</sub> -C <sub>(5a)</sub> -N <sub>(10)</sub>	110.8	112	113	112
C <sub>(6)</sub> -C <sub>(5a)</sub> -N <sub>(5)</sub>	110.8	112	111	112
C <sub>(6)</sub> -C <sub>(5a)</sub> -C <sub>(4')</sub>	112.2	112	110	112
C <sub>(6)</sub> -C <sub>(7)</sub> -C <sub>(8)</sub>	110.9	114	112	113
C <sub>(6)</sub> -C <sub>(7)</sub> -C <sub>(1''')</sub>	110.1	113	111	110
C <sub>(6)</sub> -C <sub>(1')</sub> -C <sub>(2')</sub>	113.5	116	114	111
C <sub>(7)</sub> -C <sub>(6)</sub> -C <sub>(5a)</sub>	111.6	113	112	111
C <sub>(7)</sub> -C <sub>(6)</sub> -C <sub>(1')</sub>	110.2	113	111	110
C <sub>(7)</sub> -C <sub>(8)</sub> -C <sub>(9)</sub>	125.2	126	124	124
C <sub>(7)</sub> -C <sub>(1''')</sub> -C <sub>(2''')</sub>	120.9	120	120	120
C <sub>(7)</sub> -C <sub>(1''')</sub> -C <sub>(6''')</sub>	120.5	122	121	121
C <sub>(8)</sub> -C <sub>(7)</sub> -C <sub>(1''')</sub>	110.7	110	111	110
C <sub>(8)</sub> -C <sub>(9)</sub> -N <sub>(10)</sub>	121.4	120	123	122
C <sub>(8)</sub> -C <sub>(9)</sub> -C <sub>(1')</sub>	122.7	122	118	120
C <sub>(9)</sub> -N <sub>(10)</sub> -C <sub>(5a)</sub>	115.4	120	118	117
C <sub>(9)</sub> -N <sub>(10)</sub> -C <sub>(10a)</sub>	120.3	125	122	121
C <sub>(9)</sub> -C <sub>(1')</sub> -C <sub>(2')</sub>	118.8	121	120	120
C <sub>(9)</sub> -C <sub>(1')</sub> -C <sub>(6'')</sub>	121.6	121	121	121
N <sub>(10)</sub> -C <sub>(5a)</sub> -N <sub>(5)</sub>	100.1	104	107	104
N <sub>(10)</sub> -C <sub>(5a)</sub> -C <sub>(4')</sub>	112.2	109	108	108
N <sub>(10)</sub> -C <sub>(9)</sub> -C <sub>(1')</sub>	115.6	118	118	117
N <sub>(10)</sub> -C <sub>(10a)</sub> -C <sub>(1)</sub>	131.7	132	130	130
N <sub>(10)</sub> -C <sub>(10a)</sub> -C <sub>(4a)</sub>	107.2	108	110	109
C <sub>(10a)</sub> -C <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub>	117.2	118	119	118
C <sub>(10a)</sub> -C <sub>(4a)</sub> -C <sub>(4)</sub>	120.9	122	121	122
C <sub>(10a)</sub> -C <sub>(4a)</sub> -N <sub>(5)</sub>	108.8	110	111	111
C <sub>(10a)</sub> -N <sub>(10)</sub> -C <sub>(5a)</sub>	108.2	110	106	107
C <sub>(1')</sub> -C <sub>(2')</sub> -C <sub>(3')</sub>	111.9	115	112	111
C <sub>(2')</sub> -C <sub>(3')</sub> -C <sub>(4')</sub>	112.4	114	112	111
C <sub>(1'')</sub> -C <sub>(2'')</sub> -C <sub>(3'')</sub>	119.4	121	120	120
C <sub>(1'')</sub> -C <sub>(6'')</sub> -C <sub>(5'')</sub>	120.4	121	120	120
C <sub>(2'')</sub> -C <sub>(1'')</sub> -C <sub>(6'')</sub>	119.5	118	120	120
C <sub>(2'')</sub> -C <sub>(3'')</sub> -C <sub>(4'')</sub>	121.4	120	120	120
C <sub>(3'')</sub> -C <sub>(4'')</sub> -C <sub>(5'')</sub>	119.3	120	120	120
C <sub>(4'')</sub> -C <sub>(5'')</sub> -C <sub>(6'')</sub>	120.1	120	120	120
C <sub>(1''')</sub> -C <sub>(2''')</sub> -C <sub>(3''')</sub>	120.3	120	120	120
C <sub>(1''')</sub> -C <sub>(6''')</sub> -C <sub>(5''')</sub>	120.4	121	120	120
C <sub>(2''')</sub> -C <sub>(1''')</sub> -C <sub>(6''')</sub>	118.6	118	119	119
C <sub>(2''')</sub> -C <sub>(3''')</sub> -C <sub>(4''')</sub>	120.3	119	120	120
C <sub>(3''')</sub> -C <sub>(4''')</sub> -C <sub>(5''')</sub>	120.3	119	120	120
C <sub>(4''')</sub> -C <sub>(5''')</sub> -C <sub>(6''')</sub>	120.2	120	120	120
$\sigma$	0.5	2	2	4

Таблица 4

Эндоциклические торсионные углы ( $\tau$ ) в тетрациклической системе молекулы соединения 3a и их среднеквадратические отклонения ( $\sigma$ , град.), определенные методами PCA, MNDO, AM1 и PM3

Связь	$\tau$ , град.			
	PCA	MNDO	AM1	PM3
C <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub> -C <sub>(3)</sub> -C <sub>(4)</sub>	-0.3	0	0	0
C <sub>(2)</sub> -C <sub>(3)</sub> -C <sub>(4)</sub> -C <sub>(4a)</sub>	-0.7	0	0	0
C <sub>(3)</sub> -C <sub>(4)</sub> -C <sub>(4a)</sub> -C <sub>(10a)</sub>	0.8	0	0	0
C <sub>(4)</sub> -C <sub>(4a)</sub> -C <sub>(10a)</sub> -C <sub>(1)</sub>	0.0	0	0	0
C <sub>(4a)</sub> -N <sub>(5)</sub> -C <sub>(5a)</sub> -N <sub>(10)</sub>	-26.9	-8	-7	-13
C <sub>(4a)</sub> -C <sub>(10a)</sub> -C <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub>	-0.9	0	0	0
N <sub>(5)</sub> -C <sub>(5a)</sub> -N <sub>(10)</sub> -C <sub>(10a)</sub>	26.2	8	7	13
C <sub>(5a)</sub> -C <sub>(6)</sub> -C <sub>(7)</sub> -C <sub>(8)</sub>	35.2	24	46	42
C <sub>(5a)</sub> -C <sub>(6)</sub> -C <sub>(1')</sub> -C <sub>(2')</sub>	51.6	46	53	56
C <sub>(5a)</sub> -N <sub>(10)</sub> -C <sub>(10a)</sub> -C <sub>(4a)</sub>	-16.7	-5	-5	-9
C <sub>(6)</sub> -C <sub>(7)</sub> -C <sub>(8)</sub> -C <sub>(9)</sub>	-4.1	-2	-21	-15
C <sub>(6)</sub> -C <sub>(1')</sub> -C <sub>(2')</sub> -C <sub>(3')</sub>	-51.4	-45	-53	-60
C <sub>(7)</sub> -C <sub>(8)</sub> -C <sub>(9)</sub> -N <sub>(10)</sub>	-6.4	-2	-4	-4
C <sub>(8)</sub> -C <sub>(9)</sub> -N <sub>(10)</sub> -C <sub>(5a)</sub>	-16.2	-19	1	-5
C <sub>(9)</sub> -N <sub>(10)</sub> -C <sub>(5a)</sub> -C <sub>(6)</sub>	47.6	41	26	33
N <sub>(10)</sub> -C <sub>(5a)</sub> -C <sub>(6)</sub> -C <sub>(7)</sub>	-56.9	-43	-49	-51
N <sub>(10)</sub> -C <sub>(10a)</sub> -C <sub>(4a)</sub> -N <sub>(5)</sub>	-1.2	-1	0	0
C <sub>(10a)</sub> -C <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub> -C <sub>(3)</sub>	1.0	0	0	0
C <sub>(10a)</sub> -C <sub>(4a)</sub> -N <sub>(5)</sub> -C <sub>(5a)</sub>	18.5	6	4	9
C <sub>(1')</sub> -C <sub>(2')</sub> -C <sub>(3')</sub> -C <sub>(4')</sub>	53.0	45	55	59
C <sub>(2')</sub> -C <sub>(3')</sub> -C <sub>(4')</sub> -C <sub>(5a)</sub>	-55.3	-48	-57	-55
C <sub>(3')</sub> -C <sub>(4')</sub> -C <sub>(5a)</sub> -C <sub>(6)</sub>	56.1	50	56	51
C <sub>(4')</sub> -C <sub>(5a)</sub> -C <sub>(6)</sub> -C <sub>(1')</sub>	-53.9	-48	-53	-51
$\sigma$	0.6	9	10	7

Таблица 5

Координаты неводородных атомов ( $\times 10^4$ ) в молекуле соединения 3a

Атом	x/a	y/b	z/c	Атом	x/a	y/b	z/c
C <sub>(1)</sub>	839(2)	6233(7)	8649(6)	C <sub>(3')</sub>	1868(2)	3532(8)	3317(8)
C <sub>(2)</sub>	452(2)	5366(8)	9243(7)	C <sub>(4')</sub>	1907(2)	4545(7)	4707(7)
C <sub>(3)</sub>	280(2)	3851(8)	8644(7)	C <sub>(1'')</sub>	1767(2)	8607(7)	7852(6)
C <sub>(4)</sub>	485(2)	3140(7)	7448(7)	C <sub>(2'')</sub>	1733(2)	10420(7)	8047(7)
C <sub>(4a)</sub>	866(2)	3950(7)	6868(6)	C <sub>(3'')</sub>	1947(2)	11179(8)	9921(8)
N <sub>(5)</sub>	1146(1)	3490(5)	5701(5)	C <sub>(4'')</sub>	2185(2)	10214(9)	10192(8)
C <sub>(5a)</sub>	1415(2)	5063(7)	5249(7)	C <sub>(5'')</sub>	2213(2)	8396(8)	10010(7)
C <sub>(6)</sub>	1138(2)	6098(6)	4147(6)	C <sub>(6'')</sub>	2009(2)	7622(7)	8833(7)
C <sub>(7)</sub>	1354(2)	7943(7)	3914(6)	C <sub>(1''')</sub>	984(2)	9160(6)	3296(7)
C <sub>(8)</sub>	1552(2)	8667(6)	5299(7)	C <sub>(2''')</sub>	1002(2)	9661(7)	1873(7)
C <sub>(9)</sub>	1568(2)	7822(6)	6522(7)	C <sub>(3''')</sub>	658(2)	10746(8)	1317(7)
N <sub>(10)</sub>	1438(1)	6014(5)	6621(5)	C <sub>(4''')</sub>	293(2)	11308(8)	2154(8)
C <sub>(10a)</sub>	1045(2)	5498(6)	7463(6)	C <sub>(5''')</sub>	270(2)	10835(7)	3557(7)
C <sub>(1')</sub>	1114(2)	5110(8)	2727(7)	C <sub>(6''')</sub>	611(2)	9747(7)	4131(7)
C <sub>(2')</sub>	1595(3)	4514(8)	2188(8)	—	—	—	—

Длины связей ( $d$ ) в молекуле соединения 11  
и их среднеквадратические отклонения ( $\sigma$ , Å),  
определенные методами PCA, MNDO, AM1 и PM3

Связь	$d$ , Å			
	PCA	MNDO	AM1	PM3
C <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub>	1.451	1.50	1.47	1.48
C <sub>(1)</sub> -C <sub>(10a)</sub>	1.356	1.36	1.35	1.34
C <sub>(2)</sub> -C <sub>(3)</sub>	1.475	1.51	1.48	1.49
C <sub>(2)</sub> -O	1.237	1.23	1.24	1.22
C <sub>(3)</sub> -C <sub>(4)</sub>	1.331	1.35	1.34	1.34
C <sub>(4)</sub> -C <sub>(4a)</sub>	1.444	1.47	1.46	1.45
N <sub>(5)</sub> -C <sub>(4a)</sub>	1.285	1.30	1.30	1.30
N <sub>(5)</sub> -C <sub>(5a)</sub>	1.465	1.48	1.50	1.50
C <sub>(6)</sub> -C <sub>(5a)</sub>	1.549	1.58	1.56	1.55
C <sub>(6)</sub> -C <sub>(7)</sub>	1.553	1.57	1.53	1.54
C <sub>(6)</sub> -C <sub>(1')</sub>	1.535	1.55	1.52	1.53
C <sub>(7)</sub> -C <sub>(8)</sub>	1.510	1.51	1.49	1.49
C <sub>(7)</sub> -C <sub>(1'')</sub>	1.518	1.53	1.50	1.51
C <sub>(8)</sub> -C <sub>(9)</sub>	1.336	1.36	1.35	1.34
C <sub>(9)</sub> -N <sub>(10)</sub>	1.415	1.43	1.41	1.44
C <sub>(9)</sub> -C <sub>(1'')</sub>	1.490	1.49	1.48	1.47
N <sub>(10)</sub> -C <sub>(5a)</sub>	1.488	1.51	1.52	1.53
N <sub>(10)</sub> -C <sub>(10a)</sub>	1.367	1.41	1.41	1.43
C <sub>(10a)</sub> -C <sub>(4a)</sub>	1.472	1.50	1.51	1.48
C <sub>(1')</sub> -C <sub>(2')</sub>	1.531	1.54	1.51	1.52
C <sub>(2')</sub> -C <sub>(3')</sub>	1.519	1.54	1.51	1.52
C <sub>(3')</sub> -C <sub>(4')</sub>	1.526	1.54	1.51	1.52
C <sub>(4')</sub> -C <sub>(5a)</sub>	1.529	1.57	1.55	1.54
C <sub>(1'')</sub> -C <sub>(2'')</sub>	1.392	1.42	1.40	1.40
C <sub>(1'')</sub> -C <sub>(6'')</sub>	1.386	1.42	1.40	1.40
C <sub>(2'')</sub> -C <sub>(3'')</sub>	1.383	1.41	1.39	1.39
C <sub>(3'')</sub> -C <sub>(4'')</sub>	1.373	1.41	1.39	1.39
C <sub>(4'')</sub> -C <sub>(5'')</sub>	1.367	1.41	1.39	1.39
C <sub>(5'')</sub> -C <sub>(6'')</sub>	1.382	1.41	1.39	1.39
C <sub>(1''')</sub> -C <sub>(2''')</sub>	1.393	1.42	1.40	1.40
C <sub>(1''')</sub> -C <sub>(6''')</sub>	1.381	1.42	1.40	1.40
C <sub>(2''')</sub> -C <sub>(3''')</sub>	1.392	1.41	1.39	1.39
C <sub>(3''')</sub> -C <sub>(4''')</sub>	1.366	1.40	1.39	1.39
C <sub>(4''')</sub> -C <sub>(5''')</sub>	1.381	1.40	1.39	1.39
C <sub>(5''')</sub> -C <sub>(6''')</sub>	1.389	1.41	1.39	1.39
$\sigma$	0.005	0.03	0.02	0.02

**Валентные углы ( $\omega$ ) в молекуле соединения 11  
и их среднеквадратические отклонения ( $\sigma$ , град.),  
определенные методами PCA, MNDO, AM1 и PM3**

Связь	$\omega$ , град.			
	PCA	MNDO	AM1	PM3
1	2	3	4	5
C <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub> -C <sub>(3)</sub>	118.8	118	117	118
C <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub> -O	121.8	122	122	121
C <sub>(1)</sub> -C <sub>(10a)</sub> -C <sub>(4a)</sub>	122.1	122	122	122
C <sub>(2)</sub> -C <sub>(3)</sub> -C <sub>(4)</sub>	123.4	123	123	123
C <sub>(3)</sub> -C <sub>(2)</sub> -O	119.4	121	121	121
C <sub>(3)</sub> -C <sub>(4)</sub> -C <sub>(4a)</sub>	117.8	119	120	119
C <sub>(4)</sub> -C <sub>(4a)</sub> -N <sub>(5)</sub>	126.1	128	130	128
C <sub>(4a)</sub> -N <sub>(5)</sub> -C <sub>(5a)</sub>	107.6	110	108	110
N <sub>(5)</sub> -C <sub>(5a)</sub> -C <sub>(4')</sub>	109.3	109	110	110
C <sub>(5a)</sub> -C <sub>(6)</sub> -C <sub>(1')</sub>	109.9	111	110	110
C <sub>(5a)</sub> -C <sub>(4')</sub> -C <sub>(3')</sub>	110.7	114	112	112
C <sub>(6)</sub> -C <sub>(5a)</sub> -N <sub>(10)</sub>	108.7	113	112	112
C <sub>(6)</sub> -C <sub>(5a)</sub> -N <sub>(5)</sub>	109.1	108	110	109
C <sub>(6)</sub> -C <sub>(5a)</sub> -C <sub>(4')</sub>	112.3	113	110	113
C <sub>(6)</sub> -C <sub>(7)</sub> -C <sub>(8)</sub>	113.2	114	112	113
C <sub>(6)</sub> -C <sub>(7)</sub> -C <sub>(1''')</sub>	110.7	113	110	110
C <sub>(6)</sub> -C <sub>(1')</sub> -C <sub>(2')</sub>	112.7	116	114	111
C <sub>(7)</sub> -C <sub>(6)</sub> -C <sub>(5a)</sub>	110.2	113	111	111
C <sub>(7)</sub> -C <sub>(6)</sub> -C <sub>(1')</sub>	112.3	114	112	110
C <sub>(7)</sub> -C <sub>(8)</sub> -C <sub>(9)</sub>	125.1	127	124	124
C <sub>(7)</sub> -C <sub>(1''')</sub> -C <sub>(2''')</sub>	119.7	120	120	120
C <sub>(7)</sub> -C <sub>(1''')</sub> -C <sub>(6''')</sub>	121.1	122	121	121
C <sub>(8)</sub> -C <sub>(7)</sub> -C <sub>(1''')</sub>	110.8	111	111	110
C <sub>(8)</sub> -C <sub>(9)</sub> -N <sub>(10)</sub>	118.8	120	123	122
C <sub>(8)</sub> -C <sub>(9)</sub> -C <sub>(1'')</sub>	123.6	122	119	121
C <sub>(9)</sub> -N <sub>(10)</sub> -C <sub>(10a)</sub>	127.9	126	123	122
C <sub>(9)</sub> -N <sub>(10)</sub> -C <sub>(5a)</sub>	119.0	119	118	118
C <sub>(9)</sub> -C <sub>(1'')</sub> -C <sub>(2'')</sub>	119.3	121	119	120
C <sub>(9)</sub> -C <sub>(1'')</sub> -C <sub>(6'')</sub>	121.7	121	121	120
N <sub>(10)</sub> -C <sub>(5a)</sub> -N <sub>(5)</sub>	104.6	104	106	104
N <sub>(10)</sub> -C <sub>(5a)</sub> -C <sub>(4')</sub>	112.5	109	109	109
N <sub>(10)</sub> -C <sub>(9)</sub> -C <sub>(1'')</sub>	117.4	118	118	117
N <sub>(10)</sub> -C <sub>(10a)</sub> -C <sub>(1)</sub>	133.8	134	132	131
N <sub>(10)</sub> -C <sub>(10a)</sub> -C <sub>(4a)</sub>	104.0	105	106	106
C <sub>(10a)</sub> -C <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub>	117.9	120	120	119
C <sub>(10a)</sub> -C <sub>(4a)</sub> -C <sub>(4)</sub>	119.8	119	118	119
C <sub>(10a)</sub> -C <sub>(4a)</sub> -N <sub>(5)</sub>	114.1	113	113	112
C <sub>(10a)</sub> -N <sub>(10)</sub> -C <sub>(5a)</sub>	109.3	109	107	107

Окончание таблицы 7

1	2	3	4	5
C <sub>(1'')</sub> -C <sub>(2'')</sub> -C <sub>(3'')</sub>	111.8	115	112	110
C <sub>(2'')</sub> -C <sub>(3'')</sub> -C <sub>(4'')</sub>	112.0	114	112	111
C <sub>(1''')</sub> -C <sub>(2''')</sub> -C <sub>(3''')</sub>	120.3	121	120	120
C <sub>(1''')</sub> -C <sub>(6''')</sub> -C <sub>(5''')</sub>	120.0	121	120	120
C <sub>(2''')</sub> -C <sub>(1''')</sub> -C <sub>(6''')</sub>	118.9	119	120	120
C <sub>(2''')</sub> -C <sub>(3''')</sub> -C <sub>(4''')</sub>	120.2	120	120	120
C <sub>(3''')</sub> -C <sub>(4''')</sub> -C <sub>(5''')</sub>	119.8	120	120	120
C <sub>(4''')</sub> -C <sub>(5''')</sub> -C <sub>(6''')</sub>	120.8	120	120	120
C <sub>(1''''')</sub> -C <sub>(2''''')</sub> -C <sub>(3''''')</sub>	119.8	121	120	120
C <sub>(1''''')</sub> -C <sub>(6''''')</sub> -C <sub>(5''''')</sub>	120.3	121	120	120
C <sub>(2''''')</sub> -C <sub>(1''''')</sub> -C <sub>(6''''')</sub>	119.2	117	119	120
C <sub>(2''''')</sub> -C <sub>(3''''')</sub> -C <sub>(4''''')</sub>	120.7	120	120	120
C <sub>(3''''')</sub> -C <sub>(4''''')</sub> -C <sub>(5''''')</sub>	119.7	119	120	120
C <sub>(4''''')</sub> -C <sub>(5''''')</sub> -C <sub>(6''''')</sub>	120.3	120	120	120
σ	0.3	2	2	2

Таблица 8

**Эндоциклические торсионные углы (τ) в тетрациклической системе молекулы соединения 11 и их среднеквадратические отклонения (σ, град.), определенные методами PCA, MNDO, AM1 и PM3**

Связь	τ, град.			
	PCA	MNDO	AM1	PM3
1	2	3	4	5
C <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub> -C <sub>(3)</sub> -C <sub>(4)</sub>	3.1	0	0	1
C <sub>(2)</sub> -C <sub>(3)</sub> -C <sub>(4)</sub> -C <sub>(4a)</sub>	-1.1	1	0	0
C <sub>(3)</sub> -C <sub>(4)</sub> -C <sub>(4a)</sub> -C <sub>(10a)</sub>	-3.2	1	0	-1
C <sub>(4)</sub> -C <sub>(4a)</sub> -C <sub>(10a)</sub> -C <sub>(1)</sub>	5.4	-3	0	2
C <sub>(4a)</sub> -N <sub>(5)</sub> -C <sub>(5a)</sub> -N <sub>(10)</sub>	-3.6	-3	-4	-5
C <sub>(4a)</sub> -C <sub>(10a)</sub> -C <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub>	-3.1	4	0	0
N <sub>(5)</sub> -C <sub>(5a)</sub> -N <sub>(10)</sub> -C <sub>(10a)</sub>	6.6	3	6	8
C <sub>(5a)</sub> -C <sub>(6)</sub> -C <sub>(7)</sub> -C <sub>(8)</sub>	34.8	28	45	43
C <sub>(5a)</sub> -C <sub>(6)</sub> -C <sub>(1')</sub> -C <sub>(2')</sub>	53.1	47	54	56
C <sub>(5a)</sub> -N <sub>(10)</sub> -C <sub>(10a)</sub> -C <sub>(4a)</sub>	-6.7	-2	-6	-8
C <sub>(6)</sub> -C <sub>(7)</sub> -C <sub>(8)</sub> -C <sub>(9)</sub>	-4.9	-5	-20	-17
C <sub>(6)</sub> -C <sub>(1')</sub> -C <sub>(2')</sub> -C <sub>(3')</sub>	-53.7	-45	-54	-61
C <sub>(7)</sub> -C <sub>(8)</sub> -C <sub>(9)</sub> -N <sub>(10)</sub>	-4.2	-2	-3	-4
C <sub>(8)</sub> -C <sub>(9)</sub> -N <sub>(10)</sub> -C <sub>(5a)</sub>	-19.9	-17	-3	-5
C <sub>(9)</sub> -N <sub>(10)</sub> -C <sub>(5a)</sub> -C <sub>(6)</sub>	50.0	40	30	33
N <sub>(10)</sub> -C <sub>(5a)</sub> -C <sub>(6)</sub> -C <sub>(7)</sub>	-55.3	-44	-50	-51

1	2	3	4	5
N <sub>(10)</sub> -C <sub>(10a)</sub> -C <sub>(4a)</sub> -N <sub>(5)</sub>	4.7	1	4	5
C <sub>(10a)</sub> -C <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub> -C <sub>(3)</sub>	-1.0	-2	0	-1
C <sub>(10a)</sub> -C <sub>(4a)</sub> -N <sub>(5)</sub> -C <sub>(5a)</sub>	-0.5	1	0	0
C <sub>(1')</sub> -C <sub>(2')</sub> -C <sub>(3')</sub> -C <sub>(4')</sub>	54.2	45	54	59
C <sub>(2')</sub> -C <sub>(3')</sub> -C <sub>(4')</sub> -C <sub>(5a)</sub>	-55.3	-48	-57	-54
C <sub>(3')</sub> -C <sub>(4')</sub> -C <sub>(5a)</sub> -C <sub>(6)</sub>	55.9	50	56	50
C <sub>(4')</sub> -C <sub>(5a)</sub> -C <sub>(6)</sub> -C <sub>(1')</sub>	-54.5	-49	-54	-51
σ	0.3	6	7	6

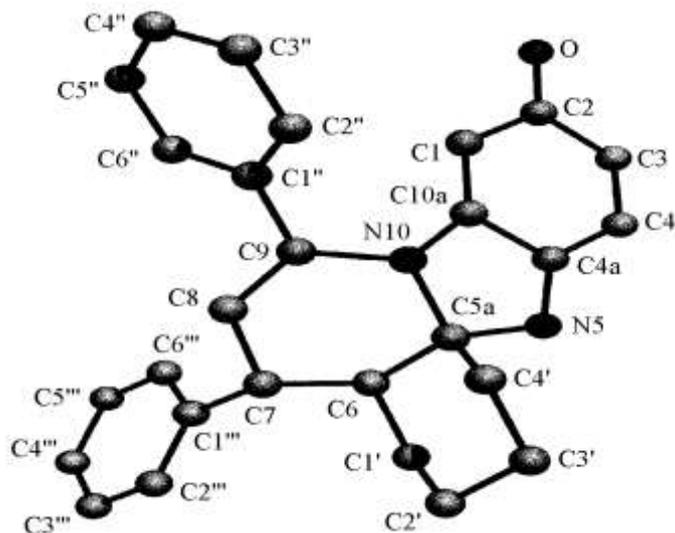
Таблица 9

Координаты неводородных атомов ( $\times 10^4$ ) в молекуле соединения **11**

Атом	x/a	y/b	z/c	Атом	x/a	y/b	z/c
C <sub>(1)</sub>	1385(4)	-1247(2)	7084(2)	C <sub>(3')</sub>	-1383(4)	1663(2)	7861(2)
C <sub>(2)</sub>	312(4)	-1772(2)	6594(2)	C <sub>(4')</sub>	-251(4)	1042(2)	8175(2)
C <sub>(3)</sub>	-1372(4)	-1556(2)	6223(2)	C <sub>(1'')</sub>	3992(4)	-355(2)	8518(2)
C <sub>(4)</sub>	-1941(4)	-894(2)	6276(2)	C <sub>(2'')</sub>	5676(4)	-472(2)	8429(2)
C <sub>(4a)</sub>	-852(4)	-365(2)	6732(2)	C <sub>(3'')</sub>	6540(4)	-952(2)	9027(2)
N <sub>(5)</sub>	-1155(3)	303(1)	6792(2)	C <sub>(4'')</sub>	5744(5)	-1318(2)	9712(2)
C <sub>(5a)</sub>	297(4)	637(2)	7298(2)	C <sub>(5'')</sub>	4087(5)	-1205(2)	9804(2)
C <sub>(6)</sub>	1155(4)	1127(2)	6588(2)	C <sub>(6'')</sub>	3201(4)	-727(2)	9213(2)
C <sub>(7)</sub>	2877(4)	1370(2)	7041(2)	C <sub>(1''')</sub>	3973(4)	1622(2)	6266(2)
C <sub>(8)</sub>	3748(4)	809(2)	7667(2)	C <sub>(2''')</sub>	4069(4)	2343(2)	6055(2)
C <sub>(9)</sub>	3098(4)	182(2)	7888(2)	C <sub>(3''')</sub>	5032(5)	2574(2)	5326(2)
N <sub>(10)</sub>	1428(3)	35(2)	7570(2)	C <sub>(4''')</sub>	5893(4)	2099(2)	4810(2)
C <sub>(10a)</sub>	792(4)	-577(2)	7164(2)	C <sub>(5''')</sub>	5816(4)	1381(2)	5021(2)
C <sub>(1')</sub>	18(4)	1757(2)	6298(2)	C <sub>(6''')</sub>	4865(4)	1144(2)	5752(2)
C <sub>(2')</sub>	-574(4)	2158(2)	7169(2)	O	773(3)	-2391(2)	6477(2)

в кристалле представлена на рисунке (вследствие незначительного отличия общего вида молекул соединений **3a** и **11** на рисунке приведена только молекула соединения **11**).

Тетрагидропиридиновый цикл А в обоих соединениях имеет конфигурацию C<sub>(5a)</sub>-софы; имидазолиновый цикл В в соединении **3a** является C<sub>(5a)</sub>-конвертом (отклонение C<sub>(5a)</sub> от средней плоскости цикла 0.163 Å); в соединении **11** цикл В почти планарен, с отклонением N<sub>(10)</sub> от средней плоскости цикла на 0.04 Å. Цикл С полностью планарен в соединении **3a** и почти планарен в соединении **11** (максимальное отклонение C<sub>(4a)</sub> от средней плоскости цикла 0.027 Å).



Общий вид молекулы соединения **11**

В соединении **3a** атом  $N_{(10)}$  выходит из плоскости атомов  $C_{(5a)}$ ,  $C_{(9)}$ ,  $C_{(10a)}$  на  $0.339 \text{ \AA}$ , в соединении **11** – только на  $0.159 \text{ \AA}$ , т. е. конфигурация связей атома  $N_{(10)}$  в соединении **11** более планарная, чем в соединении **3a**. Более наглядно оценить изменение степени пирамидализации связей можно, сравнивая не абсолютные, а относительные величины, рассчитанные по уравнению:

$$\xi = ((360 - \omega_{\Sigma}) / (360 - 320.1)) \cdot 100\%,$$

где  $\omega_{\Sigma}$  – сумма валентных углов при атоме  $N_{(10)}$ ,  $320.1$  – сумма валентных углов при атоме азота в молекуле аммиака,  $\xi$  – относительная степень пирамидализации (за 100% принята пирамидализация связей атома азота в молекуле аммиака). Действительно, при переходе от соединения **3a** к **11** величина  $\xi$  уменьшается с 40 до 10%.

Цикл D в обоих соединениях находится в форме кресла. Сочленение A/B – квази-*цис*, B/C – планарное, A/D – *цис*; это подтверждает ранее высказанное предположение. Плоскости ароматических колец E и F повернуты относительно уплощенной части цикла A. Сравнение величин торсионных углов  $C_{(6)}-C_{(7)}-C_{(1''')} - C_{(2''')}$  ( $106^\circ$  и  $96^\circ$ ),  $C_{(8)}-C_{(7)}-C_{(1''')} - C_{(6''')}$  ( $51^\circ$  и  $44^\circ$ ),  $C_{(8)}-C_{(9)}-C_{(1''')} - C_{(2''')}$  ( $-30^\circ$  и  $-40^\circ$ ),  $N_{(10)}-C_{(9)}-C_{(1''')} - C_{(6''')}$  ( $-29^\circ$  и  $-38^\circ$ ) в соединениях **3a** и **11** соответственно показывает, что в последнем, наряду с уплощением цикла B и появлением атома кислорода в положении 2, угол поворота кольца E увеличивается на  $\sim 10^\circ$ , а кольца F – уменьшается примерно на такую же величину.

Для соединения **3a** расстояние ( $r$ ) от атома  $H_{(1)}$  до центра экранирующего кольца E составляет  $3.26 \text{ \AA}$ , угол ( $\psi$ ) между плоскостью кольца E и отрезком  $H_{(1)}$ –центр кольца E равен  $54^\circ$ ; для соединения **11** – соответственно  $3.14 \text{ \AA}$  и  $58^\circ$ . Исходя из этих величин вклад кольца E в экранирование протона  $H_{(1)}$ , согласно [5], для соединения **3a** составляет 0.8 м. д., для **11** – 1.05 м. д. (сдвиг сигнала в сильное поле). Сравнение значений химических сдвигов протонов  $H_{(1)}$  для данных соединений

и соединений **9b** и **14b**, не имеющих экранирующего бензольного кольца (табл. 1), дает сильнополюсный сдвиг для соединения **3a**, по сравнению с **9b**, 1.0 м. д., а для **11**, по сравнению с **14b** – 1.07 м. д., что удовлетворительно согласуется с рассчитанными значениями.

Мы предполагаем, что и другие рассматриваемые соединения (по крайней мере те, для которых отмечен сильнополюсный сдвиг сигнала протона  $H_{(1)}$ , т. е. соединения **1–8**, **10**, **12**, **13**) имеют аналогичную пространственную конфигурацию. Для проверки этого предположения (учитывая обратимый характер реакций, приводящих к синтезу рассматриваемых 5,5a,6,7-тетрагидропиридо[1,2-*a*]бензимидазолов и 6,7-дигидро-5aH-пиридо[1,2-*b*]бензоксазолов) комплексом полуэмпирических методов (MNDO, AM1, PM3) были рассчитаны свободные энергии Гиббса ( $\Delta G_f$ ) образования соединений **3a** и **5** двух конфигураций с *цис*- и *транс*-A/D-сочленением (табл. 9). В обоих случаях все методы предсказывают большую стабильность конфигурации с *цис*-A/D-сочленением. Покомпонентный анализ соединения **3a** показал, что наибольший вклад в понижение энергии вносит возрастание электрон-ядерного притяжения, т. е. энергии связей. Разложение последней в рамках формализма локализованных молекулярных орбиталей показывает, что в конфигурации с *цис*-A/D-сочленением больше по величине сумма  $n \rightarrow \pi^*$ -взаимодействий, а именно – делокализация неподеленной электронной пары атома  $N_{(10)}$  на связанное с ним ароматическое ядро. При переходе от *цис*- к *транс*-A/D-сочлененной конфигурации степень пирамидализации связей атома  $N_{(10)}$  (табл. 9) возрастает почти вдвое. Следует отметить хорошее воспроизведение экспериментально определенных геометрических параметров полуэмпирическими методами для соединений **3a** и **11** (табл. 2–4, 6–8). При определении расстояния между атомом  $H_{(1)}$  и центром ароматического ядра E (табл. 10) наименьшую ошибку дает метод MNDO, что обусловлено хорошим воспроизведением торсионных углов  $C_{(6)}-C_{(7)}-C_{(8)}-C_{(9)}$  и  $C_{(8)}-C_{(9)}-N_{(10)}-C_{(5a)}$ .

Т а б л и ц а 10

Свободные энергии Гиббса образования ( $\Delta G_f$ , кДж/моль), относительные энергии ( $\Delta \Delta G_f$ , кДж/моль) конфигураций соединений **3a** и **5**; степени пирамидализации связей ( $\xi$ , %) атома  $N_{(10)}$ , определенные методами MNDO, AM1, PM3 и PCA

Соединение	Метод	<i>цис</i> -A/D-сочленение		<i>транс</i> -A/D-сочленение		$\Delta \Delta G_f$
		$\Delta G_f$	$\xi$	$\Delta G_f$	$\xi$	
<b>3a</b>	MNDO	258.8	14	274.2	52	-15.4
	AM1	287.6	36	296.2	68	-8.6
	PM3	166.4	36	188.1	62	-21.7
	PCA	—	40	—	—	—
<b>5</b>	MNDO	231.9	18	250.9	51	-19.0
	AM1	260.9	33	262.8	68	-1.9
	PM3	135.6	37	148.3	62	-12.7

Расстояния ( $r$ , Å) от атома  $H_{(1)}$  до центра экранирующего кольца E и углы ( $\psi$ , град.) между плоскостью кольца E и отрезком  $H_{(1)}$  – центр кольца E, полученные методами PCA, MNDO, AM1 и PM3 для соединений **3a**, **5**, **6a**, **6b** и **11**

Соединение	PCA		MNDO		AM1		PM3	
	$r$	$\psi$	$r$	$\psi$	$r$	$\psi$	$r$	$\psi$
<b>3a</b>	3.26	53.9	3.10	63	2.75	64	2.79	63
<b>5</b>	—	—	3.48	56	3.03	60	3.10	59
<b>6a</b>	—	—	3.41	58	3.04	61	3.09	61
<b>6b</b>	—	—	3.52	58	3.08	61	3.14	61
<b>11</b>	3.14	57.6	3.11	62	2.82	64	2.82	64

Сравнение величин химических сдвигов протона  $H_{(1)}$  для различных соединений (см. табл. 1) позволяет отметить ряд моментов.

1. У производных 6,7-дигидро-5aH-пиридо[1,2-*b*]бензоксазола в большинстве случаев сигнал находится на 0.05 – 0.15 м. д. в более слабом поле, чем у соответствующих производных 5,5a,6,7-тетрагидропиридо[1,2-*a*]бензимидазола (исключение – одинаковая величина химических сдвигов у соединений **1a** и **2**); расчеты показывают (табл. 11), что при переходе от соединения **5** к **6b** расстояние между атомом  $H_{(1)}$  и центром экранирующего кольца E увеличивается.

2. У 7-фенилзамещенных производных 5,5a,6,7-тетрагидропиридо[1,2-*a*]бензимидазола и 6,7-дигидро-5aH-пиридо[1,2-*b*]бензоксазола сигнал находится на 0.05–0.15 м. д. в более слабом поле, чем у соответствующих соединений, не замещенных в положении 7 (**1a,b**, **6a,b**, **10a,b**, **14a,b**); расчеты для соединений **6a** и **6b** показывают, что это обусловлено увеличением расстояния между  $H_{(1)}$  и экранирующим ядром E, что, в свою очередь, связано с незначительным уменьшением угла  $C_{(1)}-C_{(10a)}-N_{(10)}-C_{(9)}$  при введении объемистого заместителя.

3. Замена 5a,6-тетраметилового фрагмента на 5a-фенильный заместитель вызывает сдвиг сигнала в слабое поле (на 0.26 м. д. при переходе от соединения **3a** к **1b** и на 0.18 м. д. – от соединения **11** к **10b**); причиной, вероятно, также является деформация цикла A.

4. Введение как донорного, так и акцепторного заместителя в *пара*-положение экранирующего цикла E практически не влияет на химический сдвиг сигнала протона  $H_{(1)}$  (соединения **3b,c**); напротив, введение заместителя в *орто*-положение (соединение **3d**) вызывает смещение сигнала в сильное поле на ~0.3 м. д., очевидно, вследствие того, что из-за наличия *орто*-заместителя увеличивается угол поворота экранирующего кольца E относительно уплощенной части цикла A и, следовательно, увеличивается угол  $\psi$ .

5. У соединений **5–8**, **12**, **13**, у которых экранирующее ядро E связано с циклом A группой  $-CH_2-CH_2-$ , сигнал заметно сдвинут в слабое поле по сравнению с соединениями **3** и **11**. Расчеты показывают, что в соединении **5**, по сравнению с соединением **3a**, уменьшен угол поворота экранирующего кольца E относительно цикла A, что приводит к увеличению расстояния между его центром и  $H_{(1)}$  при небольшом уменьшении угла  $\psi$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  сняты на приборах Bruker HE-90X и Bruker WM-250 в дейтерохлороформе, внутренний стандарт ТМС. Рентгеноструктурные исследования проведены с использованием 4-кружного автоматического дифрактометра Хилгер–Уоттс ( $\lambda\text{MoK}\alpha$ , графитовый монохроматор,  $2\theta/\omega$ -сканирование).

Монокристаллы соединения **3a** ( $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_2$ ), выращенные из раствора в смеси этанол–ДМФА, 4 : 1, относятся к ромбической сингонии, пространственная группа  $Pca2_1$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 28.308(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.700(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.399(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 2048.7 \text{ \AA}^3$ ,  $M = 378$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 1.23 \text{ г/см}^3$ ,  $\mu = 0.78 \text{ см}^{-1}$ . Интенсивности 972 независимых наблюдаемых отражений измерены в области с максимальным значением  $\sin(\theta/\lambda) = 6.76 \text{ нм}^{-1}$ . При пересчете интенсивностей в структурные факторы введены поправки Лоренца и поляризации. Поглощение не учитывалось. Структура определена прямым методом, уточнение проведено методом наименьших квадратов в анизотропном приближении до  $R = 0.04$  (972 отражения). Позиционные параметры атомов водорода определены геометрически.

Монокристаллы соединения **11** ( $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$ ), выращенные из раствора в смеси бензол–гексан, 1 : 3, принадлежат к моноклинной сингонии, пространственная группа  $P 2_1/n$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 8.072(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 18.812(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.902(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 94.07^\circ$ ,  $V = 2105.8 \text{ \AA}^3$ ,  $M = 392$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 1.24 \text{ г/см}^3$ ,  $\mu = 0.82 \text{ см}^{-1}$ . Интенсивности 2372 наблюдаемых отражений с  $I > 1.96\sigma(I)$  измерены в области  $2\theta$  до  $60^\circ$ . Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении до  $R = 0.05$  (2372 отражения). Все вычисления выполнены по программе INEXTL [7].

Полуэмпирические расчеты проводились с помощью программного пакета MORAC 6.0 [8] для газовой фазы, с полной оптимизацией геометрии и использованием RHF-формализма.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Л. М. Еремеева, Т. В. Московкина, Ю. В. Василенко, А. Н. Саверченко, В. А. Каминский, М. Н. Тиличенко, *ХГС*, 240 (1979).
2. Л. Н. Дончак, А. Н. Саверченко, В. А. Каминский, М. Н. Тиличенко, *ХГС*, 956 (1984).
3. В. А. Каминский, О. Ю. Слабко, М. Н. Тиличенко, *ХГС*, 793 (1988).
4. Л. Н. Дончак, В. А. Каминский, М. Н. Тиличенко, *ХГС*, 1271 (1986).
5. Дж. Эмсли, Дж. Финей, Л. Сатклиф, *Спектроскопия ЯМР высокого разрешения*, Мир, Москва, 1968, **1**, 565.
6. Б. И. Ионин, Б. А. Ершов, А. И. Кольцов, *ЯМР-спектроскопия в органической химии*, Химия, Ленинград, 1983, 167.
7. Р. Г. Герр, А. И. Яновский, Ю. Т. Стручков, *Кристаллография*, **28**, 1029 (1983).
8. J. J. P Stewart, *MORAC, A Semi-Empirical Molecular Orbital Program*, QCPE, 1983, Program No. 455.

Тихоокеанский институт биоорганической химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток 690022, Россия  
e-mail: gerodot@chem.dvgu.ru

Поступило в редакцию 11.01.99

<sup>a</sup>Институт элементоорганических соединений, Москва 117813, Россия  
e-mail: mike@ineos.ac.ru

<sup>b</sup>Дальневосточный государственный университет, Институт химии и прикладной экологии, Владивосток 690600, Россия  
e-mail: slabko@chem.dvgu.ru