

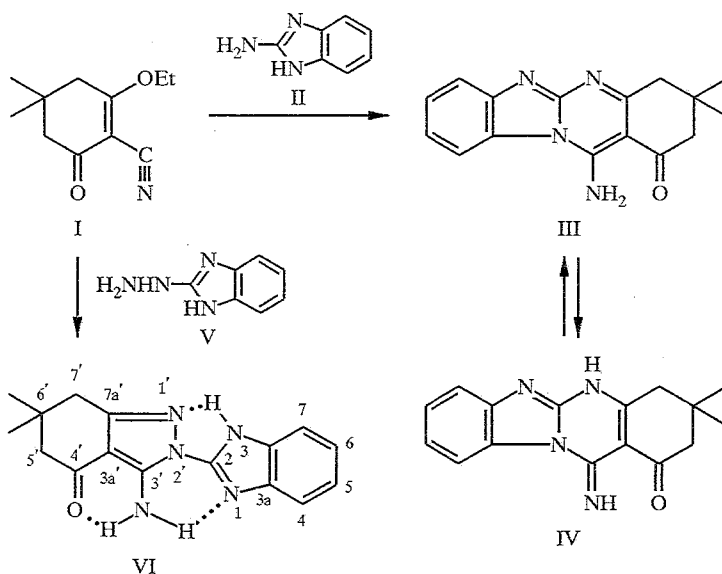
А. Я. Страков, М. В. Петрова, А. Дишс,
Ю. Попелис, Н. Н. Тонких

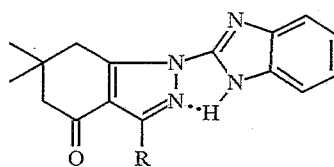
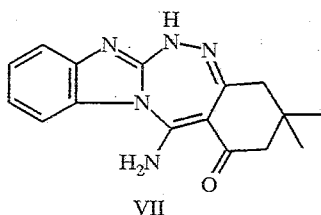
РЕАКЦИИ 2-ЦИАНО-3-ЭТОКСИ-5,5-ДИМЕТИЛЦИКЛОГЕКС-2-ЕН-1-ОНА С 2-АМИНО- И 2-ГИДРАЗИНОБЕНЗИМИДАЗОЛАМИ

В реакциях 2-циано-3-этокси-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-она с 2-амино- и 2-гидразинобензимидазолами получены соответственно 1-оксо-3,3-диметил-11-амино-1,2,3,4-тетрагидрохиназолино[3,2-*a*]бензимидазол и 2-(2-бензимидазол-лил)-3-амино-4-оксо-6,6-диметил-4,5,6,7-тетрагидроиндазол.

В реакциях енольного эфира 2-циандимедона (I) с бифункциональными N-нуклеофилами получены как циклические продукты реакции — соответствующие производные 3-аминоиндазола и 4-аминохиназолина [1], так и 2-циано-3-гидразино-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-оны [2, 3]. В продолжение этих исследований (см. также [4]) нами изучено взаимодействие соединения I с 2-амино- (II) и 2-гидразинобензимидазолами (V). При этом амин II, являющийся гетероциклическим аналогом амидина, в реакции с енольным эфиром I образует 1-оксо-3,3-диметил-11-амино-1,2,3,4-тетрагидрохиназолино[3,2-*a*]бензимидазол (III). Для хиназолино[3,2-*a*]бензимидазола III допустимы несколько таутомерных форм, из которых как более вероятную приводим иминную структуру IV, поскольку присутствие бензимидазолиновых структур менее вероятно. Отсутствие в ИК спектре характерных частот группы $C \equiv N$ и наличие ряда интенсивных максимумов в районе $3450...3100\text{ см}^{-1}$ свидетельствуют в пользу смеси форм, что отмечалось ранее [1].

При взаимодействии енольного эфира I с 2-гидразинобензимидазолом V наряду с 2-(2-бензимидазоллил)-3-амино-4-оксо-6,6-диметил-4,5,6,7-тетрагидроиндазолом (VI) возможно образование производного дибензо[*c,d*]-1,2,4-триазепино[4,3-*a*]имидазола (VII).





VIII a R = H, 6 R = Me

Чтобы ответить на вопрос о строении продукта реакции (VI или VII), нами были использованы данные ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии и квантово-химических расчетов полуэмпирическим методом AM1 [5]. Показателем предпочтительности образования того или иного соединения может служить его относительная термодинамическая устойчивость. Теплота образования ΔH_f , рассчитанная нами для соединений VI и VII (с полной оптимизацией геометрии последнего), составляет 91,54 и 91,32 ккал/моль соответственно, что свидетельствует об энергетической равновероятности обеих структур.

В спектрах ПМР продукта реакции (I, V) в ДМСО сигналы 7-Н и 4-Н бензимидазольного фрагмента наблюдаются при 7,43 и 7,59 м. д. Повышение температуры образца сопровождается их уширением и коалесценцией, а понижение температуры — восстановлением первоначальной спектральной картины, указывающей на динамическую природу наблюдаемого явления.

Таблица 1

Данные спектров ЯМР ^{13}C растворов соединений VI и VIIIб в ДМСО

Соединение	Химические сдвиги, δ , м. д. (КССВ, 2J (^{13}C , ^1H), Гц)			
	C(3')	C(3a')	C(4')	C(5')
VI	148,1	110,3	191,2 ($^3J = 6,4$)	51,4 ($^1J = 128,1$) ($^3J = 4,5$)
VIIIб* ²	149,7 ($^2J = 6,4$)	117,3	192,9 ($^2J = 4,5$)	51,8 ($^1J = 126,9$) ($^3J = 4,5$)
Соединение	C(6')	C(7')	C(7a')	C(2Me)
VI	34,4 ($^2J = 4,2$)	36,2 ($^1J = 131,4$) ($^2J = 3,6$)	156,5 ($^3J = 6,4$)	27,9 ($^1J = 126,1$) ($^3J = 3,2$)
VIIIб* ²	34,9 ($^2J = 4,1$)	36,9 ($^1J = 129,4$) ($^3J = 4,5$)	150,9 ($^3J = 6,4$)	27,9 ($^1J = 124,5$) ($^3J = 4,2$)
Соединение	C(2)	C(5)C(6)	C(4)C(7)	C(3a)C(7a)
VI	145,6	122,1, 121,9 ($^1J = 163,4$)	117,8, 111,2 ($^1J = 163,4$)	141,2, 132,1 ($^{2,3}J = 4,2$)
VIIIб* ²	145,3	122,18*	118,5*, 111,5*	137,3*

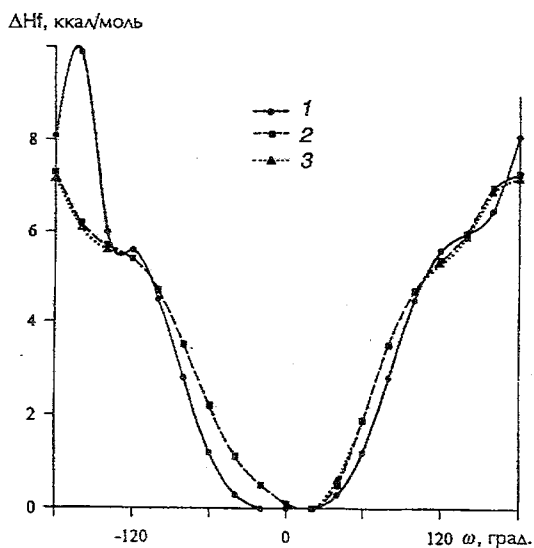
* Сигналы уширены.

*² Данные работы [4].

Добавление к раствору нескольких капель воды или кислоты усредняет сигналы неравноценных атомов водорода 7-Н и 4-Н, которые трансформируются в мультиплет, регистрируемый уже при 7,51 м. д. Ранее [4] подобные особенности в спектрах ПМР отмечены для соединений VIIIa,б. При этом было показано, что причиной наблюдаемых динамических эффектов в соединениях VIIIa,б могут быть меж- и внутримолекулярные N—H протонные миграции, а также заторможенное вращение вокруг связи C(2)—N(1'). Применение проведенной ранее интерпретации к настоящему исследованию доказывает невозможность образования триазепиновой структуры VII.

Наряду с подобием спектрального поведения в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C соединений VIIIa,б и VI следует отметить и некоторые различия. Так, в спектрах ПМР соединения VI сигналы протонов 7-Н и 4-Н представляют собой два достаточно хорошо разрешенных сигнала, температура коалесценции которых составляет 65 °С. В соединениях VIIIa,б отмеченные сигналы существенно уширены уже при комнатной температуре, а их коалесценция наступает в диапазоне 35...45 °С. По формуле Эйринга [6] нами были оценены величины свободной энергии активации (ΔG^*) заторможенного внутреннего вращения вокруг связи C(2)—N при температуре коалесценции, величина которой составила 19,1 ккал/моль для соединения VI и не превышала 15,5 ккал/моль для соединений VIIIa,б. Полученные значения свободной энергии активации заторможенного внутреннего вращения сравнимы с наблюдаемыми в ряде аминометиленипроизводных дикарбонильных соединений [7] и амидах карбоновых кислот [8], что указывает на двойственный характер связи C(2)—N в результате сопряжения между гетероциклами.

Для подтверждения высказанного предположения с учетом общности наблюдаемого процесса в изучаемых соединениях методом AM1 [5] нами были рассчитаны геометрия и электронная структура соединений VI и VIIIa,б (табл. 2, 3), а также проведен их сравнительный конформационный анализ. Активационный барьер процесса вращения бензимидазольного фрагмента вокруг связи C(2)—N (см. рисунок) определен как разница между теплотой образования самого стабильного и нестабильного ротамеров при



Зависимость теплоты образования (ΔH_f) соединений VI (1), VIIIa (2), VIIIb (3) от величины двугранных углов N(1')N(2')C(2)N(3) (VI) и N(2')N(1')C(2)N(3) (VIII)

варьировании торсионных углов $N(1')N(2')C(2)N(3)$ (VI) и $N(2')N(1')C(2)N(3)$ (VIIIa,б) от 0 до 360° с шагом 30°.

Результаты расчетов, как и данные ПМР, свидетельствуют о том, что барьер обменного процесса в молекулах соединений VIIIa,б понижен по сравнению с VI, однако величина этого различия (<1 ккал/моль), как, впрочем, и сами величины барьера (~8...9 ккал/моль) существенно меньше экспериментальных. Длина связи $C(2)-N$ в соединениях VI и VIIIa,б (табл. 2) по своему значению (1,418 Å) несколько меньше стандартной, характерной для одинарной связи $C-NH_2$ (1,479 Å) [9], однако говорить о существенной ее двосвязанности также проблематично ($C=N$ 1,339 Å). Более того, несмотря на отсутствие заметных стерических препятствий для осуществления плоской структуры в соединениях VI и VIIIa,б наиболее устойчивые конформации во всех трех соединениях не являются плоскими, а величины торсионных углов $N(1')N(2')C(2)N(3)$ (VI) и $N(2')N(1')C(2)N(3)$ (VIIIa,б), связанные с поворотом бензимидазольного фрагмента вокруг связи $C(2)-N$, в наиболее устойчивой конформации составляют 14,22 (VI), 14,35 (VIIIб) и 15,11° (VIIIa). В свою очередь, индазольный фрагмент в соединении VI располагается относительно плоскости остальной части молекулы под углом 11°. Подобные азотсодержащие бисгетероциклические системы могут иметь в растворе неплоскую конфигурацию, определяемую сочетанием электронных и стерических факторов [10, 11].

Приведенные рассуждения показывают, что степень сопряжения между гетероциклами в соединениях VI и VIIIa,б сравнительно невелика в силу неплоской структуры молекул, что не позволяет в данном случае говорить об определяющем влиянии сопряжения между гетероциклами на энергетику процесса заторможенного вращения. В целом же характеристики, представленные в табл. 2, свидетельствуют о том, что метод AM1 качественно правильно передает пространственное и геометрическое строение соединений VI и VIIIa,б. Оптимизированные длины связей близки стандартным значениям (табл. 2). В димедоновом фрагменте соединения VI $C(3')$, $C(3a')$, $C(4')$, O атомы лежат в одной плоскости, что способствует сопряжению внутри этого фрагмента и отражается на укорочении одинарных связей $C(4')-C(3a')$ и $C(3')-N(2')$ и удлинении двойных $C(4')=O$ и $C(3a')=C(3')$ по сравнению с их стандартными значениями [9]. Атом $C(6')$ димедонового фрагмента выведен из плоскости цикла на угол 25°, что согласуется с данными рентгеноструктурных исследований производных димедона [12].

Вместе с тем отметим, что экспериментально определенные характеристики барьера вращения вокруг связи $C(2)-N$ существенно превышают их рассчитанные величины. Среди возможных причин наблюдаемого расхождения могут быть экспериментальное определение свободной энергии

Таблица 2

Длины связей (Å) в молекулах соединений VI, VIIIa,б

Связь	VI	VIIIa	VIIIб	Связь	VI	VIIIa	VIIIб
$N(1)-C(2)$	1,368	1,336	1,367	$C(3')-R$	1,348		1,476
$N(1)-C(7a)$	1,405	1,406	1,397	$C(3')-C(3a')$	1,427	1,447	1,454
$N(3)-C(2)$	1,421	1,422	1,423	$C(7a')-C(3a')$	1,451	1,411	1,412
$N(3)-C(3a)$	1,398	1,393	1,406	$C(4')-C(3a')$	1,432	1,447	1,448
$N(2')-C(2)$	1,418			$C(4')=O$	1,243	1,236	1,237
$N(1')-C(2)$		1,419	1,419	$C(4')-C(5')$	1,507	1,509	1,510
$N(2')-C(3')$	1,438	1,349	1,359	$C(5')-C(6')$	1,530	1,529	1,520
$N(2')-N(1')$	1,376	1,364	1,362	$C(7a')-C(7')$	1,536	1,474	1,474
$N(1')-C(7a')$	1,347	1,404	1,403				

Эффективные заряды (q) на атомах в соединениях VI, VIIa,б

Соединение	N(1')	N(2')	C(3')	C(3a')	O	C(4')
VI	-0,114 (0,063)	-0,124 (0,112)	0,252 (0,041)	-0,389	-0,357	0,321
VIIa	-0,078 (0,084)	-0,099 (0,010)	-0,071 (0,039)	-0,280 (0,042)	-0,299 (0,007)	0,312
VIIб	-0,074 (0,097)	-0,107 (0,001)	-0,012 (0,049)	-0,281 (0,049)	-0,306 (0,007)	0,312
Соединение	C(7a')	NH ₂	N(1)	C(2)	N(3)	C(3a)
VI	0,008 (0,045)	-0,335 (0,095)	-0,114 (0,081)	0,163 (0,09)	-0,211 (0,006)	-0,027
VIIa	-0,061 (0,006)	—	-0,154 (0,093)	0,152 (0,141)	-0,218 (0,002)	-0,024
VIIб	0,061 (0,008)	—	-0,156 (0,093)	0,152 (0,131)	-0,218 (0,003)	-0,024

* В скобках приведены значения квадратов вкладов АО атомов в ВЗМО соединений VI и VIIa,б.

активации процесса вращения лишь при температуре коалесценции без анализа полной формы линии ароматических протонов; сопоставление экспериментальных и рассчитанных характеристик для разных агрегатных состояний; ограничения метода АМ1 при оценке внутримолекулярных контактов, а также отсутствие учета межмолекулярных взаимодействий, которые по своему влиянию на динамику внутреннего вращения и протонный обмен могут быть определяющими.

Согласно расчетам, внутримолекулярные расстояния $R(N(1')...N(3))$ 2,89 Å, $R(N(3)H...N(1'))$ 2,72 Å и $R(N(2')...N(3))$ 2,91 Å, $R(N(3)H...N(2'))$ 2,73 Å, характеризующие ВВС соединений VI и VIIa,б, несколько превышают значения, обычно реализуемые в системах с ВВС, а угол $\alpha(N(3)HN(1'))_{VI}$ или $\alpha(N(3)HN(2'))_{VIIa,б}$ значительно меньше необходимого для образования ВВС [13]. В то же время низкочастотное поглощение протонов $N(3)-H$, наблюдаемое при 12,95 (VI) и 13,07 (VIIa,б) м. д. и слабо зависящее от температуры и концентрации, не исключает возможности внутримолекулярного контакта $N(3)H...N'$. Более того, возможность аминокгруппы соединения VI образовывать дополнительную стабилизирующую ВВС с атомом $N(1)$ бензимидазольного фрагмента может служить объяснением тому, что в данном соединении процесс вращения затруднен.

Анализ данных спектров ЯМР ^{13}C соединений VI и VIIб в ДМСО также указывает на то, что динамические эффекты в соединении VI более высокоэнергетичны, чем в VIIб. Все углеродные сигналы спектра ЯМР ^{13}C соединения VI, в отличие от VIIб, в растворе ДМСО нам удалось зарегистрировать при комнатной температуре. Можно отметить некоторую близость химических сдвигов атомов углерода в соединениях VI и VIIб, несмотря на различие их структур: величина $\Delta\delta$ для атомов $C(7a')$ и $C(3a')$ составляет 6,5...7 м. д., а для атомов $C(3')$, $C(4')$ и $C(2')$ не превышает 1,5 м. д. Остальные химические сдвиги практически одинаковы. Известно, что в некоторых случаях экранирование ядер углерода коррелирует с электронной плотностью на этих атомах, а слабый сдвиг сигнала ЯМР свидетельствует об уменьшении электронной плотности на атоме [14].

Эффективные заряды (q) на атомах в соединениях VI, VIIIa,б

Соединение	N(1')	N(2')	C(3')	C(3a')	O	C(4')
VI	-0,114 (0,063)	-0,124 (0,112)	0,252 (0,041)	-0,389	-0,357	0,321
VIIIa	-0,078 (0,084)	-0,099 (0,010)	-0,071 (0,039)	-0,280 (0,042)	-0,299 (0,007)	0,312
VIIIб	-0,074 (0,097)	-0,107 (0,001)	-0,012 (0,049)	-0,281 (0,049)	-0,306 (0,007)	0,312
Соединение	C(7a')	NH ₂	N(1)	C(2)	N(3)	C(3a)
VI	0,008 (0,045)	-0,335 (0,095)	-0,114 (0,081)	0,163 (0,09)	-0,211 (0,006)	-0,027
VIIIa	-0,061 (0,006)	—	-0,154 (0,093)	0,152 (0,141)	-0,218 (0,002)	-0,024
VIIIб	0,061 (0,008)	—	-0,156 (0,093)	0,152 (0,131)	-0,218 (0,003)	-0,024

* В скобках приведены значения квадратов вкладов АО атомов в ВЗМО соединений VI и VIIIa,б.

активации процесса вращения лишь при температуре коалесценции без анализа полной формы линии ароматических протонов; сопоставление экспериментальных и рассчитанных характеристик для разных агрегатных состояний; ограничения метода АМ1 при оценке внутримолекулярных контактов, а также отсутствие учета межмолекулярных взаимодействий, которые по своему влиянию на динамику внутреннего вращения и протонный обмен могут быть определяющими.

Согласно расчетам, внутримолекулярные расстояния $R(N(1')...N(3))$ 2,89 Å, $R(N(3)H...N(1'))$ 2,72 Å и $R(N(2')...N(3))$ 2,91 Å, $R(N(3)H...N(2'))$ 2,73 Å, характеризующие ВВС соединений VI и VIIIa,б, несколько превышают значения, обычно реализуемые в системах с ВВС, а угол $\alpha(N(3)HN(1'))_{VI}$ или $\alpha(N(3)HN(2'))_{VIIIa,б}$ значительно меньше необходимого для образования ВВС [13]. В то же время низкопольное поглощение протонов $N(3)-H$, наблюдаемое при 12,95 (VI) и 13,07 (VIIIa,б) м. д. и слабо зависящее от температуры и концентрации, не исключает возможности внутримолекулярного контакта $N(3)H...N'$. Более того, возможность аминокгруппы соединения VI образовывать дополнительную стабилизирующую ВВС с атомом $N(1)$ бензимидазольного фрагмента может служить объяснением тому, что в данном соединении процесс вращения затруднен.

Анализ данных спектров ЯМР ^{13}C соединений VI и VIIIб в ДМСО также указывает на то, что динамические эффекты в соединении VI более высокоэнергетичны, чем в VIIIб. Все углеродные сигналы спектра ЯМР ^{13}C соединения VI, в отличие от VIIIб, в растворе ДМСО нам удалось зарегистрировать при комнатной температуре. Можно отметить некоторую близость химических сдвигов атомов углерода в соединениях VI и VIIIб, несмотря на различие их структур: величина $\Delta\delta$ для атомов $C(7a')$ и $C(3a')$ составляет 6,5...7 м. д., а для атомов $C(3')$, $C(4')$ и $C(2')$ не превышает 1,5 м. д. Остальные химические сдвиги практически одинаковы. Известно, что в некоторых случаях экранирование ядер углерода коррелирует с электронной плотностью на этих атомах, а слабопольный сдвиг сигнала ЯМР свидетельствует об уменьшении электронной плотности на атоме [14].

Сопоставление рассчитанных эффективных зарядов (Δq) с химическими сдвигами атомов углерода показало, что последнее утверждение выполняется лишь для атомов C(2) и C(3a'). При этом результаты расчетов свидетельствуют о том, что влияние природы заместителей на характер распределения электронной плотности в соединениях VI и VIIa,б проявляется следующим образом: переход от соединений VIIa,б к VI сопровождается увеличением электронной плотности на атомах N(1'), N(2'), C(3a'), O, C(7a') и уменьшением на C(3'), C(4'), C(2') и N(1) (табл. 3).

Полученные данные об электронном строении соединения VI дают возможность предположить, что с электрофилами оно будет взаимодействовать по атому азота аминогруппы, так как его вклад в ВЗМО и величина отрицательного заряда существенно выше, чем у альтернативной группы N(3)H.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе Spersord 75-IR для суспензий веществ в вазелиновом масле (область 1800...1500 см^{-1}) и гексахлорбутадиене (область 3600...2000 см^{-1} , без указания частот валентных колебаний связей C—H в районе 3050...2800 см^{-1}).

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометрах Bruker WH-90/DS и Bruker AM-360 в растворах ДМСО- d_6 ; внутренний стандарт ТМС. В спектрах ЯМР ^{13}C отнесение сигналов атомов углерода проводили на основе анализа характерного спин-спинового взаимодействия с протонами $^nJ(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$.

Расчеты проводили на основе программы МОРАС 6.0 [15].

1-Оксо-3,3-диметил-11-амино-1,2,3,4-тетрагидрохиназолино[3,2-*a*]бензимидазол (III). Кипятят 0,96 г (5 ммоль) енольного эфира I и 0,66 г (5 ммоль) 2-аминобензимидазола 6 ч в 40 мл *n*-бутанола в присутствии каталитических количеств *n*-толуолсульфокислоты. После охлаждения отфильтровывают желтый осадок. Получают 0,58 г (41 %) III, $T_{\text{пл}}$ 336...337 °C (этанол—ДМСО). ИК спектр: 1655, 1620, 1590, 3450, 3340, 3120 см^{-1} . Спектр ПМР (ДМСО, δ , м. д.): 1,07 (6H, с, 2CH₃); 2,51 (2H, с, CH₂); 2,88 (2H, с, CH₂); 7,42...7,81 (3H, м, аром.); 8,43 (1H, м, аром.); 9,0 (1H, NH); 10,73 (1H, NH). Найдено, %: C 68,4; H 5,8; N 20,1. C₁₆H₁₆N₄O. Вычислено, %: C 68,5; H 5,8; N 20,0.

2-(2-Бензимидазолил)-3-амино-4-оксо-6,6-диметил-4,5,6,7-тетрагидроиндазол (VI). Кипятят 0,48 г (2,5 ммоль) енольного эфира I и 0,37 г (2,5 ммоль) 2-гидразинобензимидазола 20 мин в 30 мл этанола, охлаждают, осадок отфильтровывают. Получают 0,53 г (71 %) VI, $T_{\text{пл}}$ 284...286 °C (этанол—ДМФА). ИК спектр: 1655, 1630, 1610...1600, 3405, 3290, 3200. Спектр ПМР (ДМСО, δ , м. д.): 1,05 (6H, с, 2CH₃); 2,26 (2H, с, CH₂); 2,26 (2H, с, CH₂); 7,19 (2H, м, аром.); 7,43 (2H, м, аром.); 7,84 (1H, NH); 12,95 (1H, NH). Найдено, %: C 65,1; H 5,7; N 23,7. C₁₆H₁₇N₅O. Вычислено, %: C 65,1; H 5,8; N 23,7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Страков А. Я., Андабурская М. Б., Моисеенков А. М., Ахрем А. А. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1973. — № 3. — С. 330.
2. Страков А. Я., Тонких Н. Н., Петрова М. В. // Latv. ķīm. žurn. — 1991. — № 2. — С. 168.
3. Страков А. Я., Краснова А. А., Петрова М. В. // ХГС. — 1996. — № 1. — С. 81.
4. Страков А. Я., Петрова М. В., Попелис Ю. Ю., Краснова А. А., Стракова И. А. // ХГС. — 1996. — № 2. — С. 247.
5. Dewar M. J. S., Loebish E. G., Hegly E. F., Stewart I. I. P. // J. Amer. Chem. Soc. — 1985. — Vol. 107. — P. 3902.
6. Michinori Oki. Methods in Stereochemical Analysis. Pt. 4. — 1985. — P. 5.
7. Лиупиньш Э. Э., Петрова М. В., Паулиньш Я. Я., Гуделе И. Я., Гудринице Э. Ю. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1987. — № 4. — С. 495.
8. Stewart W. E., Siddal T. H. // Chem. Rev. — 1970. — Vol. 70. — P. 517.
9. Allen F. H., Kennard O., Watson D., Brammer L., Orpen A. G. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. — 1987. — N 12. — P. 51.
10. Колодяжный Ю. В., Гарновский А. Д., Осипов О. А., Минкин В. И., Колодяжная С. Н., Симонов А. М. // ХГС. — 1970. — № 4. — С. 515.

11. Колодяжная С. Н., Симонов А. М., Колодяжный Ю. В., Осипов О. А., Брень В. А., Садеков И. Д. // ХГС. — 1970. — № 2. — С. 238.
12. Стручков Ю. Т., Словохотов Ю. Л., Петрова М. В., Паулины Я. Я., Козловская Т. Ф., Гудринице Э. Ю. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1986. — № 6. — С. 726.
13. Taylor R., Kennard O., Versichel W. // Acta crystallogr. — 1984. — Vol. B40. — P. 280.
14. Bangov I. P., Steiger T., Radeglia R. // J. Phys. Chem. Leipzig. — 1987. — Vol. 268. — P. 891.
15. Stewart J. J. P. MOPAC 6.0. A. General Molecular Orbital Package.

Рижский технический университет,
Riga LV-1658

Поступило в редакцию 23.03.96

Латвийский институт органического
синтеза, Riga LV-1006
