

Ю. В. Морозова, В. В. Нестеров^а, Д. В. Яшунский,
М. Ю. Антипин^а, Г. В. Пономарев

ПОРФИРИНЫ

40*. ХИМИЯ ОКСИМОВ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ

мезо-ФОРМИЛЛОКТААЛКИЛПОРФИРИНОВ. СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НИКЕЛЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ "ТРИПИРРОЛИЛИЗОКСАЗОЛОВ"

Осуществлен синтез никелевых комплексов оксимов двух изомеров *мезо*-формилэтиопорфирина-II и изучено их превращение в гетерофазной системе хлористый метилен-вода в никелевые комплексы "трипирролилизоксазолов". Структура одного из них установлена методом РСА.

Ключевые слова: изоксазол, линейные полипирролы, металлокомплексы порфиринов, оксимы *мезо*-формилпорфиринов, этиопорфирин-II.

Оксимы *мезо*-формилпорфиринов могут быть получены нагреванием соответствующих формилпроизводных в растворе пиридина с солянокислым гидроксиламином [3, 4]. Более эффективным является взаимодействие гидрохлорида гидроксиламина с иодметилатами азометиновых производных порфиринов при комнатной температуре [5]. Ранее такие оксимы использовались для получения соответствующих *мезо*-цианпорфиринов [6, 7].

Проведенные нами систематические исследования химических свойств металлокомплексов оксимов *мезо*-формилпорфиринов показали, что последние легко трансформируются в условиях межфазного гидролиза при комнатной температуре в смеси хлористый метилен-вода в 1,2-оксазинохлориды [8, 9] и/или в линейные полипиррольные соединения [2] в зависимости от строения периферических заместителей в макроцикле и наличия того или иного центрального атома металла.

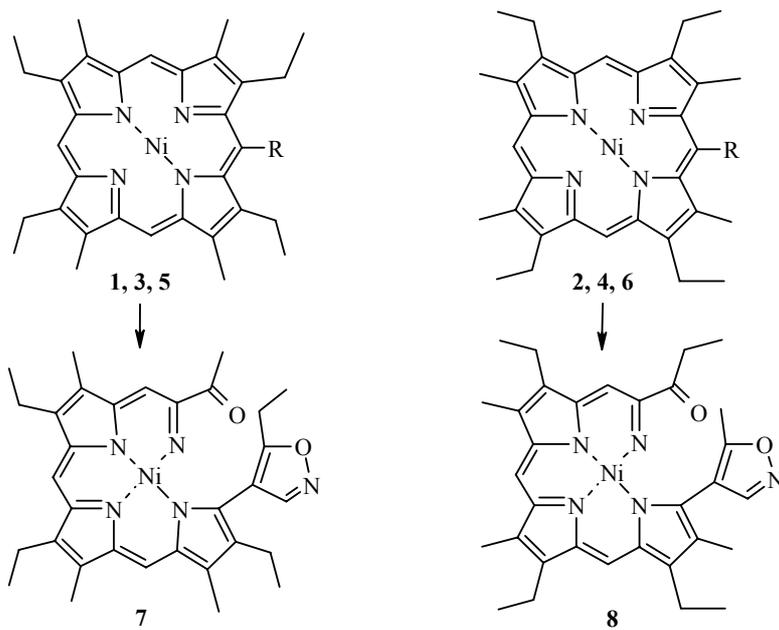
Целью данной работы являлось установление структуры образующихся полипиррольных соединений.

Чтобы упростить задачу и исключить возникновение изомерных смесей при трансформации оксимов *мезо*-формилпорфиринов, в качестве объектов исследования были выбраны изомеры оксимов никелевого комплекса *мезо*-формилэтиопорфирина-II **1** и **2**, у которых *мезо*-заместитель находится в окружении двух одинаковых β-пиррольных групп: этильных (для изомера **1**) и метильных (для изомера **2**).

Синтез необходимых оксимов **1** и **2** был осуществлен исходя из описанных ранее оснований Шиффа **3** и **4** [10]. Кипячение последних в дихлорэтаноле в присутствии MeI привело к образованию соответствующих иодметилатов **5** и **6** с высоким выходом.

Обработка иодметилатов **5** и **6** избытком NH₂OH·HCl в пиридине при комнатной температуре привела к образованию оксимов **1** и **2**, которые были выделены в виде ярко-красных кристаллических осадков при

* Сообщение 39 см. [1], предварительное сообщение см. [2].



1, 2 R = CH=NOH; 3, 4 R = CH=NMe; 5, 6 R = CH=N⁺Me₂•Γ

постепенном добавлении воды к реакционной смеси. Отфильтрованные, промытые водой и высушенные на воздухе кристаллы оксимов совершенно устойчивы. Для съемки электронных спектров оксимов мы использовали смесь хлористого метилена с триэтиламино, который стабилизирует оксимы в растворе. Однако нам не удалось получить высококачественные спектры ЯМР ¹H для этих соединений, поскольку даже кратковременное выдерживание оксимов в дейтерохлороформе приводит к их разрушению. В масс-спектрах электронного удара оксимов наблюдались пики молекулярных ионов и фрагменты [M-18] примерно равной интенсивности, отвечающие как отрыву молекулы воды от молекулярных ионов оксимов, так и молекулярным ионам соответствующих мезонитрилов, которые возникают в результате термолиза оксимов в ионном источнике масс-спектрометра в процессе съемки спектров [11].

При обработке оксимов **1** и **2** в гетерофазной системе хлористый метилен–вода (водный раствор бикарбоната натрия) в течение нескольких минут в каждом случае происходило образование соединений с одинаковыми электронными спектрами – **7** и **8** соответственно. Они были выделены колоночной хроматографией на силикагеле с выходом ~50% и оказались весьма устойчивыми в кристаллическом состоянии. Их характерным свойством при идентификации методом ТСХ на пластинках с силикагелем являлось то, что коричневые пятна после высыхания пластинки от растворителя постепенно синели.

Кристаллизацией из смеси хлористый метилен–метанол в течение нескольких дней на холоду были получены хорошо сформированные призматические кристаллы, пригодные для исследования методом РСА, которые были использованы для установления структуры соединения **7**, полученного из оксима **1** (рис. 1).

Как видно из рис. 1, молекула **7** имеет необычное строение, поскольку лиганд представляет собой разомкнутую полипиррольную систему. Она состоит из двух основных фрагментов: трипирренового, т. е. трех пиррольных циклов, связанных между собой метиновыми группами, и остатка изоксазола, содержащего этильный заместитель, присоединенного по α -углеродному атому одного из концевых пирролов. В свою очередь, три пиррольных атома $N_{(2)}$, $N_{(3)}$ и $N_{(4)}$ и азометиновый атом $N_{(1)}$ образуют координационный полиэдр атома никеля. Для более наглядного представления о структуре комплекса **7** на рис. 2 дано упрощенное изображение этой молекулы, в которой для простоты не показаны периферические метильные и этильные группы в пиррольных кольцах.

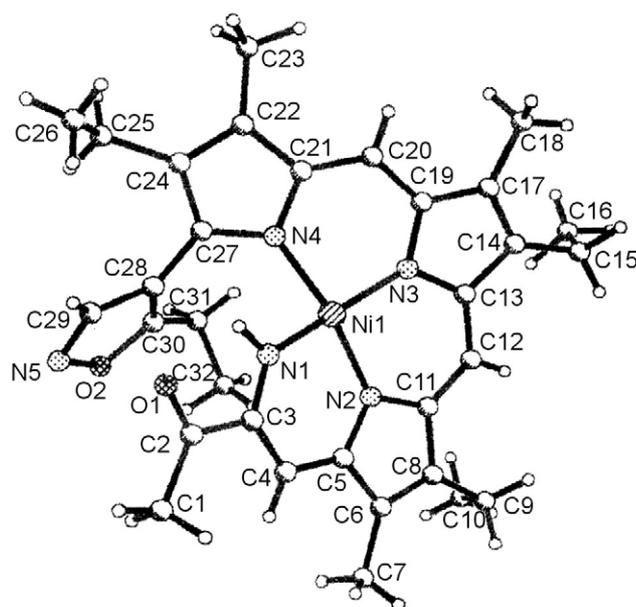


Рис. 1. Общий вид молекулярной структуры **7** с нумерацией атомов С, N и O

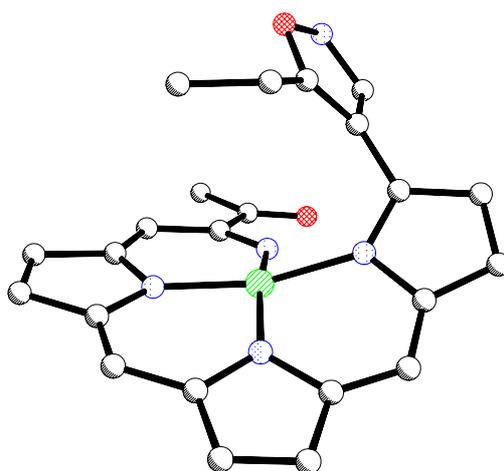


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса **7** без периферических алкильных заместителей

Структура $7 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ содержит две кристаллографически независимые молекулы, имеющие одинаковое строение (рис. 3). Молекулы неплоские – наиболее уплощенный трициклический фрагмент образуют атомы двух пиррольных циклов и одного хелатного цикла $\text{Ni}_{(1)}\text{N}_{(2)}\text{C}_{(5)}\text{C}_{(6)}\text{C}_{(8)}\text{C}_{(11)}\text{C}_{(12)}\text{C}_{(13)}\text{C}_{(14)}\text{C}_{(17)}\text{C}_{(19)}\text{N}_{(3)}$ (ср. отклонение от этой среднеквадратичной плоскости (Пл.1) составляет $\pm 0.089 \text{ \AA}$). Пиррольный $\text{N}_{(4)}\text{C}_{(21)}\text{C}_{(22)}\text{C}_{(24)}\text{C}_{(27)}$ и оксазольный $\text{C}_{(28)}\text{C}_{(29)}\text{N}_{(5)}\text{O}_{(2)}\text{C}_{(30)}$ циклы плоские (Пл.2 и Пл.3 соответственно), но некопланарны с трициклическим фрагментом. Двугранные углы между плоскостями Пл.1/Пл.2 и Пл.2/Пл.3 равны 25.4 и 55.8° соответственно. Хелатный цикл $\text{N}_{(2)}\text{C}_{(5)}\text{C}_{(4)}\text{C}_{(3)}\text{N}_{(1)}$ (Пл.4) лишь незначительно отклоняется от трициклического фрагмента и образует с Пл.1 двугранный угол 9.6° ; ацетильная группа $\text{C}_{(1)}\text{C}_{(2)}\text{O}_{(1)}$ повернута по связи $\text{C}_{(3)}\text{--}\text{C}_{(2)}$ на 8.8° . Таким образом, хелатные циклы, содержащие атомы $\text{N}_{(1)}$ (Пл.4) и $\text{N}_{(4)}$ (Пл.2), отклоняются от трициклического фрагмента (Пл.1) в противоположные стороны. Метильные группы $\text{C}_{(10)}$ и $\text{C}_{(16)}$, в отличие от группы $\text{C}_{(26)}$, ориентированы в одну сторону относительно Пл.1 – они образуют "рыхлую" наружную поверхность молекулы. Повидимому, именно это и приводит к димерообразному расположению молекул в кристалле (рис. 3).

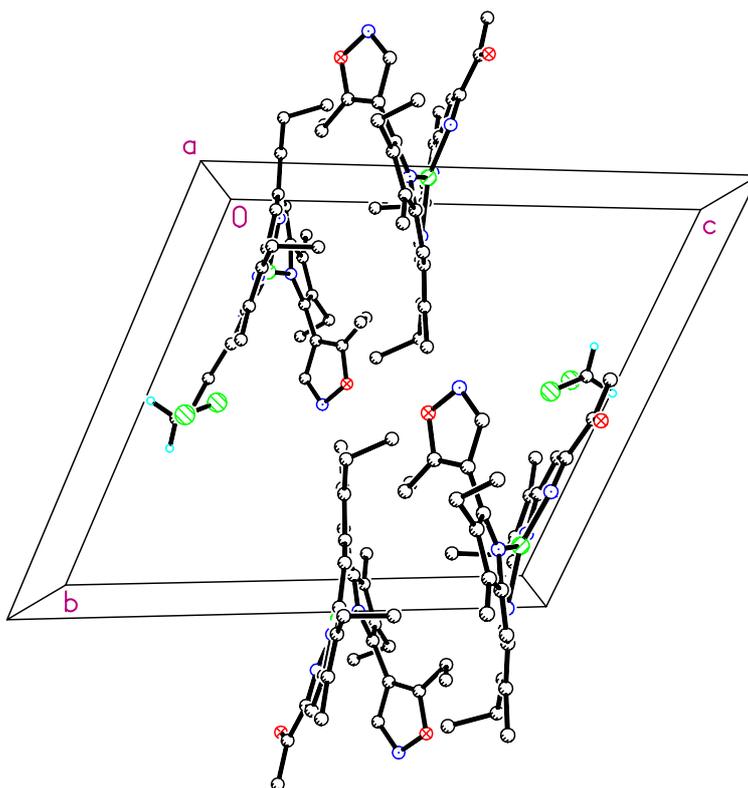


Рис. 3. Расположение молекул комплекса 7 в кристаллической ячейке

Координационный полиэдр атома никеля – тетраэдрически искаженный квадрат, валентные углы N--Ni--N равны $88.7\text{--}93.00^\circ$, длины связей Ni--N различаются существенно – самая короткая $\text{Ni}_{(1)}\text{--N}_{(1)}$ $1.828(4) \text{ \AA}$, самая

длинная $Ni_{(1)}-N_{(4)}$ 1.905(4) Å, а две другие ($Ni_{(1)}-N_{(2)}$ и $Ni_{(1)}-N_{(4)}$) равны между собой (ср. 1.873(4) Å). Для сравнения: самое маленькое средне-статистическое значение длины связи Ni–N для 4-координированного атома Ni^{+2} (1.888 Å) получено в комплексах с Шиффовыми основаниями ($Ni \rightarrow N(R)=C$) [12], в пиррольных комплексах эта величина равна 1.906 Å, а в порфириновых – 1.943 Å.

Средние значения длин связей и некоторых валентных углов приведены в таблице.

На основании анализа рентгеноструктурных данных о строении комплекса **7** мы сделали вывод и о строении комплекса **8**, полученного из оксима **2**. После этого стало возможным корректное отнесение всех других спектральных данных для такого рода соединений. Структурам, подобным комплексам **7** и **8**, мы дали тривиальное название "трипирролил-изоксазолы" [2].

Отличительной чертой электронного спектра комплекса **7** (рис. 4) и всех других полученных нами "трипирролилизоксазолов" [2] является чрезвычайно широкая длинноволновая полоса в области 700–900 нм с максимумом около 800 нм, что связано, вероятнее всего, с наличием сопряженной полипиррольной цепи.

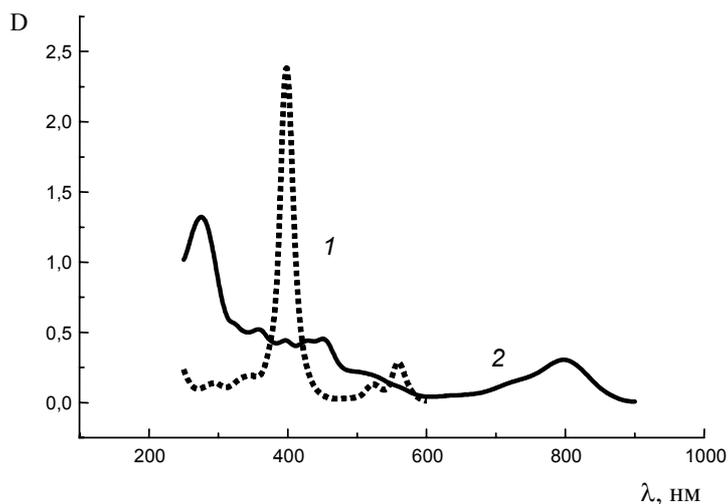


Рис. 4. Электронные спектры: 1 – оксима **1** в хлористом метиле + 1% Et_3N ; 2 – соединения **7** в хлористом метиле

В ИК спектрах полоса при 3300 см^{-1} относится к валентным колебаниям N–H в группе C=N–H, причем координация иминного атома азота с центральным атомом никеля практически не сказывается на частоте колебаний связи N–H. Интенсивная полоса при 1682 см^{-1} соответствует валентным колебаниям карбонильной группы в ацильном остатке молекулы. Наличие в спектре полос при 1616, 1608, 1599 и 1576 см^{-1} , по-видимому, отвечает колебаниям многочисленных связей C=N в молекуле.

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град.
Ni ₍₁₎ -N ₍₁₎	1.828	C ₍₈₎ -C ₍₉₎	1.500	N ₍₁₎ -Ni ₍₁₎ -N ₍₃₎	162.7
Ni ₍₁₎ -N ₍₃₎	1.870	C ₍₉₎ -C ₍₁₀₎	1.516	N ₍₁₎ -Ni ₍₁₎ -N ₍₂₎	91.00
Ni ₍₁₎ -N ₍₂₎	1.876	C ₍₁₁₎ -C ₍₁₂₎	1.367	N ₍₃₎ -Ni ₍₁₎ -N ₍₂₎	93.00
Ni ₍₁₎ -N ₍₄₎	1.905	C ₍₁₂₎ -C ₍₁₃₎	1.415	N ₍₁₎ -Ni ₍₁₎ -N ₍₄₎	88.7
O ₍₁₎ -C ₍₂₎	1.206	C ₍₁₃₎ -C ₍₁₄₎	1.441	N ₍₃₎ -Ni ₍₁₎ -N ₍₄₎	91.8
O ₍₂₎ -C ₍₃₀₎	1.358	C ₍₁₄₎ -C ₍₁₇₎	1.364	N ₍₂₎ -Ni ₍₁₎ -N ₍₄₎	165.2
O ₍₂₎ -N ₍₅₎	1.414	C ₍₁₄₎ -C ₍₁₅₎	1.494		
N ₍₁₎ -C ₍₃₎	1.314	C ₍₁₅₎ -C ₍₁₆₎	1.520		
N ₍₂₎ -C ₍₅₎	1.365	C ₍₁₇₎ -C ₍₁₉₎	1.441		
N ₍₂₎ -C ₍₁₁₎	1.387	C ₍₁₇₎ -C ₍₁₈₎	1.500		
N ₍₃₎ -C ₍₁₃₎	1.366	C ₍₁₉₎ -C ₍₂₀₎	1.381		
N ₍₃₎ -C ₍₁₉₎	1.392	C ₍₂₀₎ -C ₍₂₁₎	1.392		
N ₍₄₎ -C ₍₂₇₎	1.353	C ₍₂₁₎ -C ₍₂₂₎	1.420		
N ₍₄₎ -C ₍₂₁₎	1.390	C ₍₂₂₎ -C ₍₂₄₎	1.387		
N ₍₅₎ -C ₍₂₉₎	1.301	C ₍₂₂₎ -C ₍₂₃₎	1.498		
C ₍₁₎ -C ₍₂₎	1.505	C ₍₂₄₎ -C ₍₂₇₎	1.423		
C ₍₂₎ -C ₍₃₎	1.520	C ₍₂₄₎ -C ₍₂₅₎	1.500		
C ₍₃₎ -C ₍₄₎	1.400	C ₍₂₅₎ -C ₍₂₆₎	1.532		
C ₍₄₎ -C ₍₅₎	1.385	C ₍₂₇₎ -C ₍₂₈₎	1.477		
C ₍₅₎ -C ₍₆₎	1.457	C ₍₂₈₎ -C ₍₃₀₎	1.350		
C ₍₆₎ -C ₍₈₎	1.360	C ₍₂₈₎ -C ₍₂₉₎	1.423		
C ₍₆₎ -C ₍₇₎	1.493	C ₍₃₀₎ -C ₍₃₁₎	1.485		
C ₍₈₎ -C ₍₁₁₎	1.464	C ₍₃₁₎ -C ₍₃₂₎	1.536		

По сравнению с порфиринами или металлопорфиринами в спектрах ЯМР ¹H "трипирролизоксазолов" **7** и **8** сигналы всех протонов (как *мезо*-H, так и периферических метильных и этильных заместителей) значительно (1.5–2.0 м. д.) сдвинуты в сильное поле, что связано с отсутствием кольцевого тока в этих молекулах. В наиболее слабом поле находятся синглетные сигналы от иминных протонов (CH=N) в изоксазолах. Уширенные сигналы при 6.97 (для соединения **7**) и 7.12 м. д. (для соединения **8**) отвечают иминному фрагменту (C=NH...Ni), а дублеты при 6.46 и 6.48 м. д. с КССВ 2.2–2.4 Гц соответствуют "аллильным" протонам (=CH-C(COR)=NH...Ni).

Механизм превращения никелевых комплексов оксимов *мезо*-формил-октаалкилпорфиринов в "трипирролизоксазолы" до конца не ясен, но он, вероятно, состоит из нескольких стадий, среди которых и процесс внутримолекулярной циклизации *мезо*-заместителя с образованием промежуточных неустойчивых к окислению кислородом хлориновых или флориновых систем. Если окислительная деградация порфиринов до линейных тетрапиррольных соединений (биливердинов и билирубинов) с разрывом по *мезо*-углеродному атому известна как основная стадия катаболизма, протекающая в мягких ферментативных условиях, то разрыв макроцикла по β,β-пиррольной связи может протекать лишь под действием сильных окислителей (например, образование *секо*-хлоринов [13, 14]). Поэтому обнаруженное нами образование в мягких условиях линейных полипиррольных структур типа "трипирролизоксазолов" заставляет пересмотреть сложившееся мнение о высокой химической устойчивости ароматической тетрапиррольной порфириновой циклической системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на спектрометре Bruker AC-200 (рабочая частота 200 МГц) в CDCl_3 , ИК спектры – на приборе Nicolet Magna 750 в таблетках с KBr. Электронные спектры получены на спектрофотометрах HP, модель 8453 и Hitachi-320. Регистрацию спектров осуществляли без разбавления растворов при концентрации, составляющей примерно 1.2–1.7 оптической плотности в области полосы Соре, в описании спектров приведены относительные интенсивности максимумов поглощения. Масс-спектры (электронный удар) получены на приборе Finnigan MAT, MALDI – на приборе Vision 2000.

Комплексы **3** и **4** получены по методике [15].

Никелевый комплекс иодметилата мезо-(N-метилформальдимино)этиопорфирина-II (5). Кипятят раствор 81 мг (141 мкмоль) комплекса **3** в 18 мл дихлорэтана с 0.4 мл иодистого метила. Через 1 ч добавляют 0.2 мл иодистого метила и кипятят еще 30 мин. Затем растворитель упаривают и получают 93 мг (92 %) изомера **5**. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 12.14 (1H, уш. с, $\text{CH}=\text{N}^+$); 9.44, 9.34 (1H, 2H, два с, мезо-H); 4.51, 2.41 (6H, два с, $=\text{N}^+-\text{C}(\text{H}_3)_2$); 3.8–3.60 (8H, перекр. к, $4\times\text{CH}_2\text{CH}_3$); 3.40, 3.31 (6H, 6H, два с, $4\times\text{CH}_3$ кольца); 1.68, 1.63 (6H, 6H, два т, $4\times\text{CH}_2\text{CH}_3$). Электронный спектр в дихлорэтано, λ_{max} , нм ($I_{\text{отн}}$): 386 (7.33), 456 (10.8), 604 (1.06), 712 (1.0). ИК спектр: $\nu_{\text{C}=\text{N}^+}$ 1650 cm^{-1} . Найдено, %: С 57.31; Н 5.88; N 9.67. $\text{C}_{34}\text{H}_{39}\text{IN}_5\text{Ni}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 57.33; Н 5.66; N 9.83.

Никелевый комплекс иодметилата мезо-(N-метилформальдимино)этиопорфирина-II (6). Получают аналогично из комплекса **4** с выходом 95%. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.77 (1H, уш. с, $\text{CH}=\text{N}^+$); 9.36, 9.30 (1H, 2H, два с, мезо-H); 4.42, 2.19 (3H, 3H два с, $=\text{N}^+-\text{C}(\text{H}_3)_2$); 4.0–3.72 (8H, перекр. к, $4\times\text{CH}_2\text{CH}_3$); 3.28, 3.24 (6H, 6H, два с, $4\times\text{CH}_3$ кольца); 1.68, 1.58 (3H, 9H, два т, $4\times\text{CH}_2\text{CH}_3$). Электронный спектр в дихлорэтано, λ_{max} , нм ($I_{\text{отн}}$): 392 (5.75), 458 (11.06), 608 (1.0), 728 (1.0). ИК спектр: $\nu_{\text{C}=\text{N}^+}$ 1650 cm^{-1} .

Никелевый комплекс оксима мезо-формилэтиопорфирина-II (1). К раствору 101 мг (141 мкмоль) иодметилата **5** в 4 мл пиридина при комнатной температуре добавляют 25 мг солянокислого гидроксиланамина. Через 10–15 мин добавляют несколько капель воды, выпавший осадок отфильтровывают, промывают на фильтре водой, высушивают при 80 °С и получают 69 мг (119 мкмоль) оксима **1**. Выход 85%. УФ спектр, λ_{max} , нм ($I_{\text{отн}}$): 294 (1.21), 338 (1.34), 398 (16.33), 521 (1.0). Масс-спектр (ЭУ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 577 (M^+ , 5), 559 ($\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}$, 5). Найдено, %: С 66.59; Н 6.45; N 12.08. $\text{C}_{33}\text{H}_{37}\text{N}_5\text{NiO}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 66.46; Н 6.59; N 11.74

Никелевый комплекс оксима мезо-формилэтиопорфирина-II (2). Получают аналогично оксиму **1** из 29 мг (40 мкмоль) иодметилата основания Шиффа **6** в количестве 20 мг (34 мкмоль). Выход 85 %. УФ спектр, λ_{max} , нм ($I_{\text{отн}}$): 294 (1.20), 338 (1.34), 398 (16.44), 521 (1.0). Масс-спектр (ЭУ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 577 (M^+ , 8), 559 ($\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}$, 7).

Трипирролизоксазол 7. К раствору 15 мг (26 мкмоль) оксима **1** в 5 мл хлористого метилена при комнатной температуре добавляют 0.5 моль/л водный раствор NaHCO_3 , перемешивают 5–10 мин до окончания реакции (хроматографический контроль), затем органический слой отделяют, упаривают, хроматографируют на колонке 1.5×12 см с силикагелем, элюируя хлористым метиленом. Фракцию, содержащую вещество коричневого цвета, упаривают, кристаллизуют из смеси хлористый метилен–метанол и получают 7.5 мг (13 мкмоль) соединения **7**. Выход 50%. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.36 (1H, с, $\text{CH}=\text{N}$ изоксазола); 7.34, 7.00 (2H, два с, мезо-H); 6.97 (1H, уш. с, $=\text{CH}-\text{C}(\text{COMe})=\text{NH}\dots\text{Ni}$); 6.47 (1H, д, $J = 2.1$, $=\text{CH}-\text{C}(\text{COMe})=\text{NH}\dots\text{Ni}$); 3.08–2.94 и 2.87–2.71 (8H, перекр. к, $4\times\text{C}_2\text{H}_5$); 2.51, 2.44, 2.42, 2.34 (12H, все с, $4\times\text{Me}$); 1.29, 1.23, 1.05, 0.95 (12H, все т, $J = 7.5$, $4\times\text{CH}_2\text{CH}_3$). УФ спектр, λ_{max} , нм ($I_{\text{отн}}$): 276 (4.28), 357 (1.06), 398 (1.44), 453 (1.51), 796 (1.0). Масс-спектр (MALDI), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 582.4 ($\text{M}+\text{H}$, 100). Найдено, %: С 64.46; Н 6.67; N 11.34. $\text{C}_{32}\text{H}_{37}\text{N}_5\text{NiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 64.02; Н 6.55; N 11.66.

Трипирролизоксазол 8. Получают аналогично из 42 мг (73 мкмоль) оксима **2** в количестве 22 мг (38 мкмоль) кристаллического вещества. Выход 52 %. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.50 (1H, с, $\text{CH}=\text{N}$ изоксазола); 7.29, 6.97 (2H, два с, мезо-H); 7.12 (1H, уш. с, $=\text{H}-\text{C}(\text{COEt})=\text{NH}\dots\text{Ni}$); 6.46 (1H, д, $J = 2.1$, $=\text{CH}-\text{C}(\text{COEt})=\text{NH}\dots\text{Ni}$); 3.00–2.66 (8H, перекр. к, $4\times\text{C}_2\text{H}_5$); 2.50, 2.37, 2.31, 2.00 (12H, все с, $3\times\text{Me}$ в пиррольных кольцах, CH_3 изоксазола), 1.30, 1.27, 1.24, 1.18 (12H, все т, $4\times\text{C}_2\text{H}_5$). УФ спектр, λ_{max} , нм ($I_{\text{отн}}$): 276 (4.25), 357 (1.03), 398 (1.43), 453 (1.50), 796 (1.0). Масс-спектр (MALDI), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 582.3 ($\text{M}+\text{H}$, 100).

Рентгеноструктурное исследование монокристалла соединения 7. Коричневые

кристаллы $7 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$, триклинные, при -163°C $a = 14.799(18) \text{ \AA}$, $b = 14.863(18) \text{ \AA}$, $c = 6.503(21) \text{ \AA}$, $\alpha = 106.40(2)^\circ$, $\beta = 107.48(3)^\circ$, $\gamma = 108.12(2)^\circ$, $V = 2995(6) \text{ \AA}^3$, $d_{\text{выч}} = 1.386 \text{ г/см}^3$, $Z = 2$, пространственная группа P-1. Интенсивности 13653 независимых отражений получены на автоматическом дифрактометре Bruker SMART 1000 CCD ($\lambda(\text{MoK}\alpha)$, графитовый монохроматор, ω -сканирование с шагом 0.3° , время экспозиции 10 с) при -163°C . Обработка экспериментальных данных проведена с помощью программ SAINT [16] и SADABS [17]. Структура расшифрована прямым методом, выявившим все неводородные атомы, и уточнена по F^2_{hkl} полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положения атомов водорода метильных и этильных заместителей рассчитаны геометрически и уточнены в модели "наездника". Остальные атомы водорода объективно выявлены в разностных синтетах Фурье и уточнены в изотропном приближении. Окончательные значения факторов расходимости $R_1 = 0.065$ (рассчитан по F_{hkl} для 6231 отражений с $I > 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.1857$ (рассчитан по F^2_{hkl} для всех 10393 отражений). Все расчеты проведены по программам SHELXTL-97 [18] (версия PC).

Авторы выражают искреннюю благодарность З. А. Стариковой (ИНЭОС РАН) за помощь в обсуждении результатов РСА.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 00-15-97359 и 99-07-90133).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. В. Решетников, Т. А. Бабушкина, Г. В. Кириллова, Г. В. Пономарев, *XTC*, 213 (2001).
2. Г. В. Пономарев, Ю. В. Морозова, Д. В. Яшунский, *XTC*, 277 (2001).
3. H. H. Inhoffen, J.-H. Fuhrhop, H. Voigt, H. Brockmann Jr., *Ann. Chem.*, **695**, 133 (1966).
4. A. W. Johnson, D. Oldfield, *J. Chem. Soc. (C)*, 794 (1966).
5. Г. В. Пономарев, Г. Б. Маравин, *XTC*, 85 (1977).
6. P. S. Clezy, C. L. Lim, J. S. Shannon, *Austr. J. Chem.*, **27**, 1103 (1974).
7. Г. В. Пономарев, Г. Б. Маравин, *XTC*, 59 (1982).
8. Д. В. Яшунский, Ю. В. Морозова, Г. В. Пономарев, *XTC*, 560 (2000).
9. Д. В. Яшунский, Ю. В. Морозова, Г. В. Пономарев, *XTC*, 405 (2001).
10. Г. В. Пономарев, А. М. Шульга, *XTC*, 479 (1984).
11. Г. В. Пономарев, Б. В. Розынов, *XTC*, 1172 (1973).
12. *Structure Correlation*, Ed. H.-B. Burdi, J. D. Dunitz, VCH Weinheim, New York, 1994, **2**, 767.
13. C. Bruckner, E. D. Sternberg, D. Dolphin, *Tetrahedron*, **54**, 4151 (1998).
14. K. R. Adams, R. Bonnett, P. J. Burke, A. Salgado, M. A. Valles, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1860 (1993).
15. Г. В. Пономарев, А. М. Шульга, *XTC*, 479 (1984).
16. *SMART V5.051 and SAINT V5.00, Area detector control and integration software*, Bruker AXS Inc., Madison, WI-53719, USA (1998).
17. G. M. Sheldrick, *SADABS, Bruker AXS Inc.*, Madison, WI-53719, USA (1997).
18. G. M. Sheldrick, *SHELXTL-97 V5.10, Bruker AXS Inc.*, Madison, WI-53719, USA (1997).

ГУ НИИ Биомедицинской химии РАМН,
119121 Москва
e-mail: gelii@ibmh.msk.su

Поступило в редакцию 20.01.2003

^aИнститут элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
Москва 117813
e-mail: star@xrpent.ineos.ac.ru