

**И. В. Шахкельдян, Ю. М. Атрощенко, Н. К. Мелехина,
И. Е. Якунина, К. И. Кобраков^а, А. Н. Шумский^б**

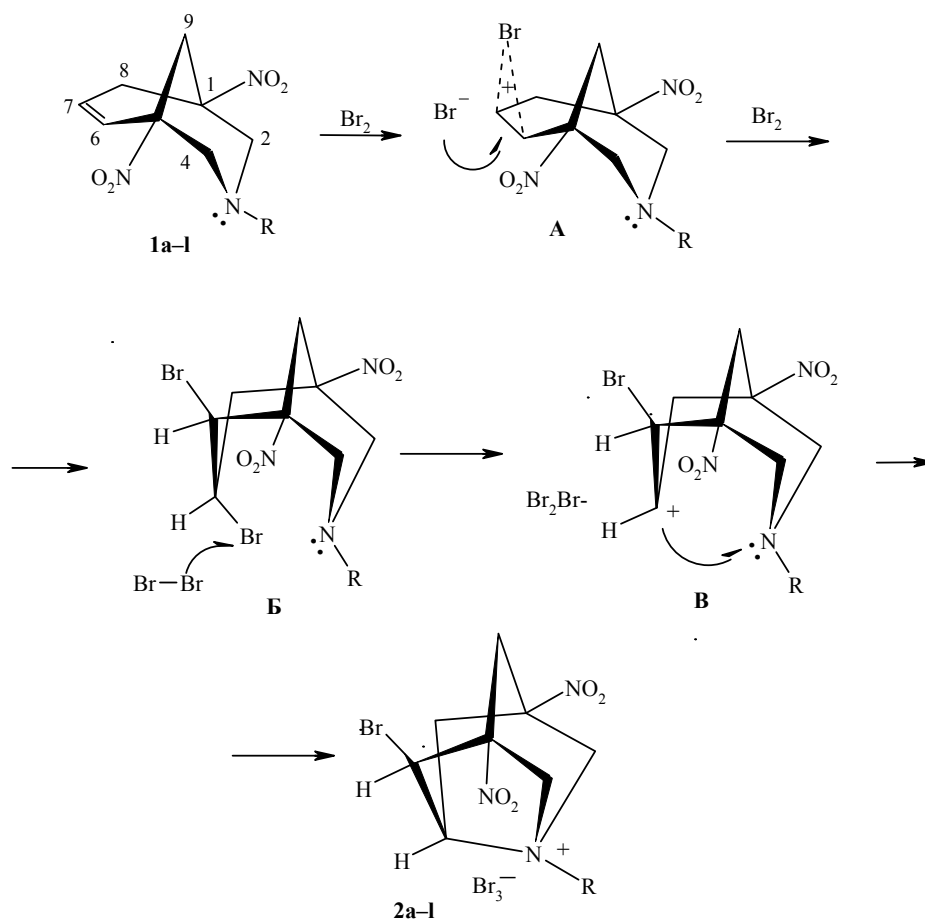
**ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ БРОМИРОВАНИЯ
1,5-ДИНИТРО-3-АЗАБИЦИКЛО[3.3.1]НОН-6-ЕНОВ**

Реакция электрофильного присоединения брома к 3-замещенным 1,5-динитро-3-азабицикло[3.3.1]нон-6-енам в тетрахлорметане сопровождается внутримолекулярной 3,7-циклизацией с образованием трибромидов 6-бром-3-*R*-1,5-динитро-3-азониатрицикло[3.3.1.0^{3,7}]-нонанов. В реакции бромирования 1,5-динитро-3-азабицикло[3.3.1]нон-6-енов, содержащих заместители при двойной связи, получены молекулярные комплексы галогена с субстратом.

Ключевые слова: 3-азабицикло[3.3.1]нон-6-ены, гомо- и гетероядерная корреляционная спектроскопия, реакция галогенирования.

Производные азабицикло[3.3.1]нонана обладают разнообразной биологической активностью [1–3], поэтому представляется актуальным расширение круга соединений этого класса, что открывает перспективы для направленного синтеза биологически активных веществ и изучения зависимостей "структура–свойство". Одним из способов функционализации синтезированных нами ранее [4–8] производных 1,5-динитро-3-азабицикло[3.3.1]нон-6-енов может явиться присоединение электрофильных агентов по двойной связи. Ранее было показано, что электрофильное присоединение галогенирующих агентов к 2-азанорборн-5-енам приводит к образованию перегруппированных продуктов [9, 10], а присоединение брома и дигалогениодатов к 2-алкил-2-азабицикло[2.2.1]гепт-5-енам и 2-алкил-2-азабицикло[2.2.2]окт-5-енам – к четвертичным аммониевым солям, содержащим азиридиновый цикл [11, 12]. Реакционная способность двойной связи к электрофильному взаимодействию в 1,5-динитро-3-азабицикло[3.3.1]нон-6-енах понижена из-за влияния находящейся в аллильном положении электроноакцепторной группы 5-NO₂. Кроме того, свой вклад в дезактивацию вносят стерические факторы, характерные для каркасных систем. В связи с этим в качестве модельной, позволяющей изучить реакционную способность связи C=C циклогексенового фрагмента бициклической системы, нами была выбрана реакция бромирования, которая до сих пор для соединений этого типа не описана.

Установлено, что в реакции избытка брома с 1,5-динитро-3-азабицикло[3.3.1]нон-6-енами **1a–I** в CCl₄ вместо ожидаемых продуктов присоединения галогена по двойной связи – 3-*R*-6,7-дибром-1,5-динитро-3-азабицикло[3.3.1]нонанов (**Б**), были выделены с количественным выходом трибромиды 3-*R*-6-бром-1,5-динитро-3-азониатрицикло[3.3.1.0^{3,7}]-нонанов **2a–I**



1, 2 a R = Me, **b** R = Et, **c** R = Pr, **d** *i*-Pr, **e** R = Bu, **f** R = *n*-C₅H₁₁,
g R = *i*-C₃H₇, **h** R = (CH₂)₂OH, **i** R = CH(C₂H₅)CH₂OH,
j R = (CH₂)₂Br, **k** R = CH₂Ph, **l** R = 1-бисцикло[2.2.1]гексилэтил

в виде оранжевых хорошо растворимых в воде осадков. В пользу того, что полученные соединения **2a-l** имеют структуру четвертичных аммониевых солей и содержат комплексный трибромид-анион, указывают характер их ИК и ЯМР спектров и данные элементного анализа. Так, в ИК спектрах соединений обнаружены интенсивные полосы валентных колебаний нитрогрупп в области 1550–1600 и 1350–1370 и полосы средней силы при 760–680 см⁻¹, соответствующие колебаниям связи C–Br [13]. Отсутствие в спектрах полосы колебаний связи C=C свидетельствует о насыщенном характере соединений **2a-l**.

Для более точного отнесения сигналов в спектрах ЯМР синтезированных веществ были записаны двумерные корреляционные спектры ЯМР (HSQC, HMBC, COSY, NOESY) трибромида 6-бром-3-метил-1,5-динитро-3-азониатрицикло[3.3.1.0^{3,7}]нонана (**2a**) и исходного соединения **1a**. Спектр ЯМР ¹H соединения **2a** представляет собой сложную десятиспиновую систему, однако анализ его упрощает наличие в молекуле связи C₍₇₎–N₍₃₎, благодаря которой пиперидиновое и циклогексановое кольца жестко фиксируются в конформации *кресло-кресло* (табл. 1).

Отправной точкой для расшифровки спектров ЯМР могут служить

слабополюный уширенный дублет (5.73 м. д., $^3J = 6.62$ Гц) протона Н-6 при атоме углерода, непосредственно связанном с галогеном, и синглет протонов N-метильной группы при 3.59 м. д., которые имеют корреляционные пики $^1J_{\text{CH}}$ в 2D-спектре HSQC с сигналами атомов углерода при 53.06 и 55.01 м. д., соответственно, а также кросс-пики $^2J_{\text{CH}}$ в спектре НМВС Н-6/ $C_{(7)}$, Н-6/ $C_{(5)}$ и $^3J_{\text{CH}}$ Н-6/ $C_{(9)}$, Н-6/ $C_{(8)}$ Ме/ $C_{(4)}$, Ме/ $C_{(2)}$ и Ме/ $C_{(7)}$ (табл. 2). Наличие вицинальной КССВ между протонами метильной группы и атомом $C_{(7)}$ свидетельствует об образовании в молекуле ковалентной связи между атомами $C_{(7)}$ - $N_{(3)}$. Сигнал протона Н-7 наблюдается в спектре ЯМР ^1H в виде триплета (5.18 м. д., $^3J = 6.62$ Гц) вследствие совпадения вицинальных констант от взаимодействия с соседними атомами Н-6 и Н-8. Отнесение сигнала протона Н-7 подтверждается наличием соответствующих корреляционных пиков в спектрах гетероядерной корреляции HSQC (Н-7/ $C_{(7)}$, 81.45 м. д.) и НМВС (Н-7/ $C_{(1)}$, Н-7/ $C_{(5)}$, Н-7/ NMe).

Не имеющие кросс-пиков в спектре HSQC сигналы четвертичных атомов $C_{(5)}$ и $C_{(1)}$ при 90.04 и 88.18 м. д, соответственно, можно различить по КССВ в спектре НМВС $^2J_{\text{CH}}$ Н-6/ $C_{(5)}$, $^3J_{\text{CH}}$ Н-4е/ $C_{(5)}$, Н-2е/ $C_{(1)}$ и Н-8е/ $C_{(1)}$ (табл. 2). Положительный заряд на атоме азота пиперидинового цикла соединения **2a** вызывает сильное смещение в слабое поле ($\Delta\delta \sim 1.0$ м. д.) сигналов метиленовых протонов Н-2 и Н-4 и N-метильной группы по сравнению с сигналами аналогичных протонов исходного субстрата **1a** (табл. 1), что подтверждает структуру четвертичной аммонийной соли.

Протоны Н-2 и Н-4 в соединении **2a** диастереотопны и образуют группу из четырех дублетных сигналов с геминальной константой $^2J = 11$ Гц в области 4.3–4.6 м. д. Сигналы экваториальных протонов Н-4е и Н-2е уширены из-за W -взаимодействия (ширина на половине высоты $W_{1/2}$ 4.0–4.4 Гц), а каждый компонент дублета аксиального протона Н-2а

Т а б л и ц а 1

Спектры ЯМР ^1H соединений **1a** и **2a**

Атом	Химические сдвиги, δ , м. д. (J , Гц) *	
	1a	2a
Н-2е	3.10 (д, $J = 10.61$)	4.42 (д, $J = 10.98$)
Н-2а	2.48 (д, $J = 10.61$)	4.31 (д. д, $J = 10.98, J = 1.84$)
Н-4е	3.30 (д, $J = 10.53$)	4.50 (д. д, $J = 11.03, J = 1.84$)
Н-4а	2.46 (д, $J = 10.53$)	4.62 (д, $J = 11.03$)
Н-6	5.95 (д, $J = 10.0$)	5.73 (д, $J = 6.62$)
Н-7	6.06 (д. т, $J = 10.0, J = 2.52$)	5.18 (т, $J = 6.62$)
Н-8endo (Н-8е)	2.80 (д. д, $J = 17.0, J = 2.52$)	3.24 (д. д. д, $J = 13.61, J = 7.73, J = 1.47$)
Н-8exo (Н-8а)	2.47 (д, $J = 17.0$)	3.14 (д. д, $J = 13.61, J = 2.22$)
Н-9е (Н-8exo)	2.85 (д, $J = 11.0$)	3.18 (д, $J = 13.23$)
Н-9а (Н-9endo)	2.63 (д, $J = 11.0$)	3.41 (д, $J = 13.23$)
NMe	2.43 (с)	3.44 (с), 3.59 (с)

* Спектры ЯМР ^1H снимали на приборах Bruker DRX 500 (500 МГц) (соединение **1a**) и Bruker AC 300 (300 МГц) (соединение **2a**).

Т а б л и ц а 2

Спектры ЯМР ^{13}C * и корреляционные пики в НМВС спектрах соединений **1a** и **2a**

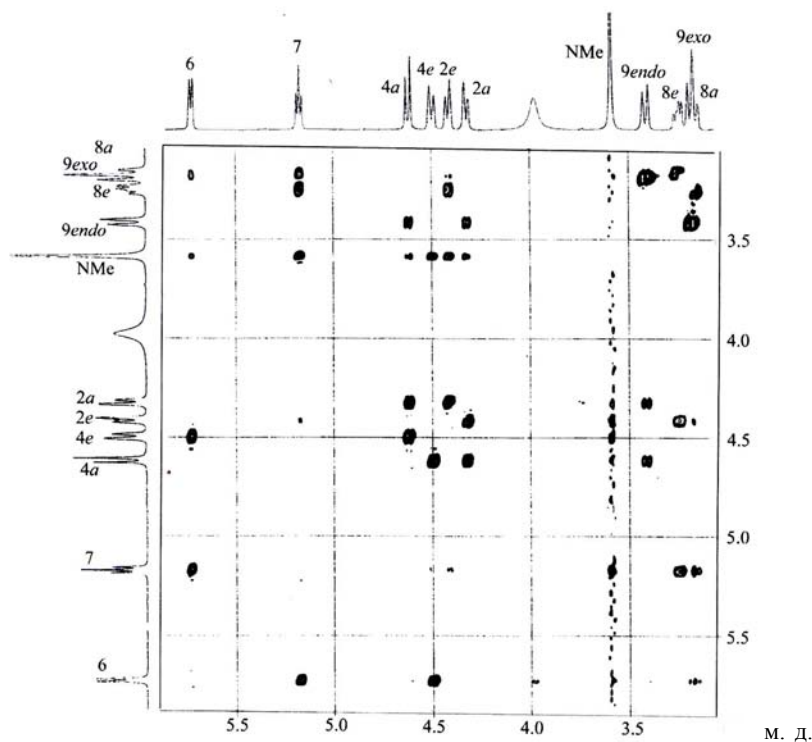
Атом	δ_{C} , м. д.	НМВС	
		1a	2a
$\text{C}_{(1)}$	86.89	H-2e, H-2a, H-8endo, H-8exo, H-9e, H-9a	82.89 H-2e, H-8e, H-7
$\text{C}_{(2)}$	64.06	H-4e, H-4a, H-8endo, H-9e, H-9a	69.70 NMe, H-4e, H-4a, H-8a, H-9exo
$\text{C}_{(4)}$	60.43	NMe, H-2e, H-8exo, H-9e, H-9a	67.28 NMe, H-2e, H-2a, H-9exo
$\text{C}_{(5)}$	84.45	H-4e, H-4a, H-6, H-9e, H-9a	84.72 H-4e, H-6, H-7
$\text{C}_{(6)}$	125.63	H-4e, H-4a, H-8endo, H-8exo, H-9a	47.72 H-9endo
$\text{C}_{(7)}$	129.71	H-8exo, H-8endo	76.27 NMe, H-2a, H-4a, H-6
$\text{C}_{(8)}$	36.52	H-7, H-9a	36.15 H-6, H-9endo
$\text{C}_{(9)}$	37.22	H-2e, H-2a, H-4e, H-4a	30.78 H-6
NMe	45.01	H-2a	49.68 H-7

* Спектры ЯМР ^{13}C снимали на приборах Bruker DRX 500 (125 МГц) (соединение **1a**) и Bruker AC 300 (75 МГц) (соединение **2a**).

дополнительно расщеплен в дублет с $^4J = 1.84$ Гц вследствие дальнего взаимодействия с протоном H-8a. Соответствующие W -константы экваториальных протонов H-2e, H-4e, H-9exo, а также КССВ 4J H-2a/H-8a хорошо видны в спектре гомоядерной ^1H - ^1H корреляции COSY. Сигналы атомов $\text{C}_{(2)}$ и $\text{C}_{(4)}$ (75.0 и 72.56 м. д. соответственно) легко определяются из спектра HSQC и по константам $^3J_{\text{CH}}$ H-2e/ $\text{C}_{(4)}$, H-2a/ $\text{C}_{(4)}$, NMe/ $\text{C}_{(4)}$, H-9exo/ $\text{C}_{(4)}$, H-4a/ $\text{C}_{(2)}$, H-4e/ $\text{C}_{(2)}$, NMe/ $\text{C}_{(2)}$, H-9exo/ $\text{C}_{(2)}$ и H-8a/ $\text{C}_{(2)}$ в спектре НМВС (табл. 2). Как и для протонов H-2 и H-4, сигналы атомов $\text{C}_{(2)}$, $\text{C}_{(4)}$ и группы NMe смещены на 6–7 м. д. в слабое поле по сравнению со спектром ЯМР ^{13}C исходного бициклонона **1a** (табл. 2). Важно отметить наличие в спектре НМВС корреляционных пиков через три связи аксиальных протонов H-2a и H-4a с атомом $\text{C}_{(7)}$, что также свидетельствует об образовании связи $\text{C}_{(7)}\text{-N}_{(3)}$.

Сигналам мостиковых протонов H-9endo и H-9exo соответствуют уширенные дублеты ($^2J = 13.23$ Гц, ширина на половине высоты линии $W_{1/2}$ 4.41 Гц) при 3.41 и 3.18 м. д. соответственно. Так как эти протоны являются общими для двух циклов и занимают экваториальное положение в одном и аксиальное в другом, различить их можно по кросс-пикам $^3J_{\text{CH}}$ H-9endo/ $\text{C}_{(8)}$, H-9endo/ $\text{C}_{(6)}$, H-9exo/ $\text{C}_{(4)}$, H-9exo/ $\text{C}_{(2)}$ в спектре НМВС (табл. 2), а также с помощью корреляционных пиков $^4J_{\text{HH}}$ H-6e/H-9endo, H-4e/H-9exo и H-2e/H-9exo в спектре COSY.

Наконец, сигнал экваториального протона H-8e расщеплен в дублет дублетов дублетов ($^2J = 13.6$, $^3J = 7.73$, $^4J = 1.47$ Гц), а сигнал протона H-8a – в дублет дублетов ($^2J = 13.6$, $^4J = 2.2$ Гц) и обнаруживаются при 3.24 и 3.14 м. д. соответственно. Отнесение сигнала в сильном поле при 3.24 к протону H-8a основано на наличии W -константы с протоном H-2a в спектре COSY.



Двумерный ^1H - ^1H корреляционный спектр ЯЭО (NOESY) трибромида 6-бром-3-метил-1,5-динитро-3-азониатрицикло[3.3.1.0^{3,7}]нонана (**2a**)

Экваториальный протон Н-8e, согласно данным квантово-химических расчетов катиона соединения **2a** методом PM3 [14], находится на расстоянии 2.47 Å от протона Н-2e. Следовательно, для этих протонов должен наблюдаться эффект Оверхаузера, что и было подтверждено NOESY-экспериментом (рисунок). Спектр ЯЭО указывает на близкое расположение аксиальных протонов пиперидинового цикла Н-2a, Н-4a и Н-9endo, что подтверждает его кресловидную конформацию. Корреляционный пик в спектре протона для Н-7 и протонов N-метильной группы также свидетельствует об их пространственной близости и, следовательно, наличии связи C₍₇₎-N₍₃₎ (рассчитанное межпротонное расстояние Н-7-Ме 2.62 Å). Отметим, что в спектре ЯМР ¹³C соединения **2a** отсутствуют сигналы атомов углерода двойной связи в области 120–140 м. д.

Отдельно следует рассмотреть вопрос о стереохимии атома C₍₆₎ в молекуле трибромида 6-бром-3-метил-1,5-динитро-3-азониатрицикло[3.3.1.0^{3,7}]нонана (**2a**), который имеет в своем составе несколько хиральных центров (атомы C₍₁₎, N₍₃₎, C₍₅₎, C₍₆₎ и C₍₇₎) и, следовательно, может существовать в виде нескольких диастереоизомеров. Однако в спектрах ЯМР наблюдается один набор сигналов, что свидетельствует о выделении одного стереоизомера. Об аксиальном положении атома брома в циклогексановом фрагменте (6*S*-конфигурация) говорят следующие данные. В COSY-спектре гомоядерной ^1H - ^1H корреляции фиксируется кросс-пик, обусловленный *W*-взаимодействием протонов Н-9endo и Н-6, что предполагает экваториальную ориентацию последнего. В NOESY-спектре (рисунок) наблюдается корреляционный пик протонов Н-4e и Н-6, обусловленный

близостью их расположения относительно друг друга. Известно, что эффект Оверхаузера проявляется для атомов, находящихся на расстоянии 2.0–3.0 Å друг от друга [15]. Оптимизация геометрии катиона **2a** с экваториальной и аксиальной ориентацией атома брома в положении 6 методом РМЗ дает значения межатомных расстояний Н-6–Н-4e 3.81 и 2.49 Å соответственно. Следовательно, ЯЭО возможен в случае диэкваториального расположения атомов Н-6e и Н-4e.

Таким образом, анализ данных спектроскопии ЯМР позволяет сделать вывод о том, что исследуемое соединение является трибромидом 6*S*-бром-3-метил-1,5-динитро-3-азониатрицикло[3.3.1.0^{3,7}]нонана, образование которого, по всей вероятности, происходит в результате превращений, представленных на схеме. Присоединение галогена на первой стадии может происходить с образованием как классического карбокатиона, так и иона мостиковой структуры **A**. Анализ спектров ЯМР показал, что в результате реакции был получен 6*S*-стереоизомер, т. е. продукт *анти*-присоединения. Следовательно, катиону, образуемому при атаке бромом молекулы азабициклононена, можно приписать мостиковую структуру **A** [9]. В 6,7-дибромпроизводном **B** вследствие насыщения пространственное строение циклогексанового фрагмента меняется: из конформации *софа* он переходит в более энергетически выгодную конформацию *кресло*, что делает стерически возможной 3,7-циклизацию в результате внутримолекулярного алкилирования атома азота пиперидинового цикла в карбокатионе **B**. Образование последнего происходит при участии второй молекулы брома, которая способствует отщеплению бромид-иона от дибромпроизводного **B** за счет образования комплексного аниона Br₃⁻, т. е. реализуется тримолекулярный механизм реакции, в результате чего конечное соединение **2** выделяется в виде четвертичной бромониевой соли. Нельзя исключить возможности протекания реакции и через образование на первой стадии классического карбокатиона типа **B**, чему способствует поляризация двойной связи под действием аллильной нитрогруппы. Однако в этом случае стереоселективность процесса значительно ниже [9].

Т а б л и ц а 3

Некоторые валентные углы (ω) в молекулах соединения **1a** и трибромида **2a**, рассчитанные методом РМЗ

Угол	ω, град.	
	1a	2a
C ₍₁₎ –C ₍₉₎ –C ₍₅₎	108.72	111.83
C ₍₄₎ –C ₍₅₎ –C ₍₆₎	108.74	99.15
C ₍₅₎ –C ₍₄₎ –N ₍₃₎	109.99	100.72
C ₍₅₎ –C ₍₆₎ –C ₍₇₎	121.44	101.47
C ₍₂₎ –N ₍₃₎ –C ₍₄₎	112.96	104.58

Конформационные изменения, происходящие при бромировании 3-азабицикло[3.3.1]нон-6-ена, должны отразиться на геометрических пара-

метрах молекулы. В табл. 3 приведены результаты расчетов методом РМЗ некоторых валентных углов в молекулах соединений **1a** и **2a**. Из полученных данных следует, что валентные углы $C_{(4)}-C_{(5)}-C_{(6)}$, $C_{(5)}-C_{(4)}-N_{(3)}$ и особенно $C_{(5)}-C_{(6)}-C_{(7)}$ сильно уменьшаются, что согласуется с переходом конформации *sofa* циклогексенового фрагмента в кресло-видный насыщенный шестичленный цикл. Интересно, что валентный угол $C_{(1)}-C_{(9)}-C_{(5)}$ при этом увеличивается, тогда как угол $C_{(2)}-N_{(3)}-C_{(4)}$ – уменьшается.

Установлено, что на ход исследуемой реакции сильное влияние оказывает природа растворителя. Бромирование 3-азабицикло[3.3.1]нон-6-ена (**1a**) в малополярных растворителях (бензол, дихлорэтан) при различных температурах (от 5 °С до температуры кипения растворителя) приводит к образованию с выходом 68–96% трибромида **2a**. При проведении реакции в метаноле с 1 экв. брома раствор обесцвечивается, однако осадок не выпадает. При добавлении 1.5-кратного избытка Br_2 раствор приобретает светло-оранжевую окраску и начинается выпадение белого кристаллического осадка, выход которого составил 63%. ИК и ЯМР спектры выделенного соединения имеют практически такой же набор сигналов, что и спектры трибромида 6-бром-3-метил-1,5-динитро-3-азониатрицикло[3.3.1.0^{3,7}]нонана (**2a**), однако, по данным элементного анализа, это вещество содержит два атома брома, и отличается температурой плавления. Из этого следует, что полученное вещество является бромидом 6-бром-3-метил-1,5-динитро-3-азониатрицикло[3.3.1.0^{3,7}]нонана (**3a**). При проведении реакции в ацетонитриле образуется смесь моно- и трибромидов. Полученные результаты показывают, что в полярном растворителе бромирование, сопряженное с 3,7-циклизацией, сразу приводит к монобромидам **3**. При этом участие растворителя в этом процессе может осуществляться на стадии образования карбокатиона **B** посредством поляризации связи $C-Br$ в дибромпроизводном **B**. Кроме того, комплексный анион Br_3^- в полярных средах распадается, что способствует образованию монобромидов. Интересным является факт получения монобромида в диоксане, вследствие способности последнего образовывать ковалентные соединения с молекулярным бромом [16], что также приводит к разрушению трибромид-аниона.

При обработке соединений **2a–1** полярными растворителями (ацетон, метанол) бромиды 6-бром-3-*R*-1,5-динитро-3-азониатрицикло[3.3.1.0^{3,7}]нонана **3a–1** образуются с количественным выходом. Перевод трибромидов в монобромиды может быть осуществлен также и нагреванием трибромидов 6-бром-3-*R*-1,5-динитро-3-азониатрицикло[3.3.1.0^{3,7}]нонана выше 130 °С. При этом вещества теряют оранжевую окраску и их масса уменьшается, что указывает на разрушение комплексного трибромид-аниона.

В связи с полученными данными по бромированию производных 3-азабицикло[3.3.1]нон-6-ена, возникает вопрос о влиянии заместителей при двойной связи (положения 6 или 7 субстрата) на исследуемый процесс.

Можно было предположить, что в этом случае по стерическим причинам реакция будет затруднена. При действии молекулярным бромом на рас-

творы 6-хлор- и 7-метоксикарбонил-1,5-динитро-3-азабицикло[3.3.1]нон-6-енов в CCl_4 из реакционного раствора выпадают оранжевые осадки, по внешнему виду напоминающие описанные выше трибромиды азониатрицикло[3.3.1.0^{3,7}]нонанов. Однако результаты элементного анализа показали, что выделенные соединения содержат только два атома брома. Анализ спектров ЯМР полученных соединений указывает на их ненасыщенный характер: в спектре ЯМР 1H наблюдается поглощение олифиновых протонов при 6.0–6.75 м. д., а в спектре ЯМР ^{13}C атомам связи $C=C$ соответствуют сигналы в области 125–135 м. д. Эти данные позволяют сделать вывод о том, что электрофильное присоединение галогена по двойной связи данных субстратов не происходит. Известно также, что в реакции третичных аминов с молекулярным бромом в CCl_4 возможно образование галогенидов четвертичного N-галогенаммония [17]. Однако образования подобного рода солей в реакции бромирования 6(7)-замещенных 3-азабицикло[3.3.1]нон-6-ена не было обнаружено, о чем можно судить по незначительному смещению химических сдвигов сигналов в спектрах ЯМР выделенных продуктов реакции по сравнению с исходными субстратами ($\Delta\delta_H$ 0.1–0.2, $\Delta\delta_C$ 0.1–0.2 м. д.). Исключение составляют лишь сигналы протонов Н-2а и Н-4а (слабополюсный сдвиг на 0.8–1.0 м. д.), которые находятся в *транс*-диаксиальном положении относительно неподеленной пары электронов атома азота. Таким образом, при действии брома на растворы 6(7)-замещенных соединений в CCl_4 , по всей вероятности, образуются молекулярные комплексы, в которых азабициклононаны выступают в роли донора, а галоген – акцептора неподеленной электронной пары гетероатома.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры (вазелиновое масло или пленка из ацетона) записаны на спектрометре Specord IR-75. Спектры ЯМР зарегистрированы на спектрометрах Bruker DRX 500, Bruker AC-300, Bruker WM-250 и Bruker AC-200 в $DMCO-d_6$, внутренний стандарт ГМДС. Чистоту и индивидуальность соединений контролировали методом ТСХ (Silufol UV-254, элюент толуол–ацетон–гексан, 1 : 4 : 1, детектирование УФ светом). Температуры плавления соединений измеряли на столике Кофлера фирмы Voetius. Квантово-химические расчеты выполнены на РС (550 МГц) с использованием программного пакета HyperChem 6.0. Алгоритм оптимизации Polak-Ribiere, RMS градиент 10^{-5} .

Исходные соединения **1а–1** получены по методикам, описанным ранее [4–8].

Получение трибромидов 2а–1 (общая методика). К раствору 0.44 ммоль исходного 1,5-динитро-3-азабицикло[3.3.1]нон-6-ена в 5 мл абсолютного CCl_4 по каплям добавляют раствор 0.044 мл (0.88 ммоль) брома в 5 мл CCl_4 . Выпавший оранжевый осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством CCl_4 и высушивают в вакуум-эксикаторе до постоянной массы.

Трибромид 6-бром-3-метил-1,5-динитро-3-азониатрицикло[3.3.1.0^{3,7}]нона-на (2а). Т. пл. 131–132 °С (с разл.). Выход 95%. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2700 ($C-N^+$), 1561, 1366 (NO_2), 710 ($C-Br$), 1260 (CH_3). Найдено, %: С 19.43; Н 2.23; Br 58.21; N 7.24. $C_9H_{13}Br_4N_3O_4$. Вычислено, %: С 19.74; Н 2.38; Br 58.50; N 7.68.

Трибромид 6-бром-1,5-динитро-3-этил-3-азониатрицикло[3.3.1.0^{3,7}]нона-на (2b). Т. пл. 135–136 °С (с разл.). Выход 94%. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2726 ($C-N^+$),

1553, 1373 (NO₂), 720 (C–Br), 1263 (CH₃). Спектр ЯМР ¹H (250 МГц), δ, м. д. (*J*, Гц): 5.27 (1H, уш. с, H-7); 5.73 (1H, д, *J* = 6.1, H-6); 4.48 (1H, д, *J* = 10.98, H-4e); 4.70 (1H, д, *J* = 10.98, H-4a); 4.39 (2H, уш. с, H-2e, H-2a); 3.22 (1H, д, *J* = 12.82, H-9exo); 3.40 (1H, д, *J* = 12.82, H-9endo); 3.19 (2H, уш. с, H-8e, H-8a); 3.59 (2H, м, CH₂CH₃); 1.33 (3H, т, *J* = 6.72, CH₂CH₃). Спектр ЯМР ¹³C (63 МГц), δ, м. д.: 83.95 (C₍₁₎), 66.62 (C₍₂₎), 64.84 (C₍₄₎), 84.84 (C₍₅₎), 47.58 (C₍₆₎), 75.27 (C₍₇₎), 35.79 (C₍₈₎), 31.34 (C₍₉₎), 57.98 (CH₂), 8.59 (CH₃). Найдено, %: C 21.62; H 2.34; Br 56.73; N 7.87. C₁₀H₁₅Br₄N₃O₄. Вычислено, %: C 21.39; H 2.67; Br 57.04; N 7.49.

Трибромид 6-бром-3-пропил-1,5-динитро-3-азониатрицикло[3.3.1.0^{3,7}]нонана (2c). Т. пл. 136–137 °С (с разл.). Выход 98%. ИК спектр, ν, см⁻¹: 2729 (C–N⁺), 1600, 1327 (NO₂), 760 (C–Br), 1275 (CH₃). Спектр ЯМР ¹H (250 МГц), δ, м. д. (*J*, Гц): 5.29 (1H, м, H-7); 5.69 (1H, д, *J* = 6.72, H-6); 4.51 (1H, д, *J* = 10.99, H-4e); 4.69 (1H, д, *J* = 10.99, H-4a); 4.39 (1H, д, *J* = 11.15, H-2a); 4.43 (1H, д, *J* = 11.15, H-2e); 3.22 (1H, д, *J* = 13.23, H-9exo); 3.39 (1H, д, *J* = 13.23, H-9endo); 3.19 (2H, уш. с, H-8e, H-8a); 3.83 (2H, м, CH₂CH₂CH₃); 1.73 (2H, м, CH₂CH₂CH₃); 0.93 (3H, т, *J* = 7.32, CH₂CH₂CH₃); 3.59 (3H, с, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C (63 МГц), δ, м. д.: 83.09 (C₍₁₎), 67.16 (C₍₂₎), 65.25 (C₍₄₎), 84.89 (C₍₅₎), 47.49 (C₍₆₎), 75.96 (C₍₇₎), 35.79 (C₍₈₎), 31.25 (C₍₉₎), 63.43 (NCH₂), 16.39 (CH₂), 10.42 (CH₃). Найдено, %: C 22.64; H 2.83; Br 55.52; N 7.22. C₁₁H₁₇Br₄N₃O₄. Вычислено, %: C 22.96; H 2.96; Br 55.65; N 7.30.

Трибромид 6-бром-3-изопропил-1,5-динитро-3-азониатрицикло[3.3.1.0^{3,7}]нонана (2d). Т. пл. 136–137 °С (с разл.). Выход 98%. ИК спектр, ν, см⁻¹: 2726 (C–N⁺), 1562, 1360 (NO₂), 726 (C–Br), 1230 (CH₃). Спектр ЯМР ¹H (250 МГц), δ, м. д. (*J*, Гц): 5.42 (1H, т, *J* = 7.02, H-7); 5.68 (1H, д, *J* = 6.71, H-6); 4.44 (1H, д, *J* = 10.68, H-4e); 4.79 (1H, д, *J* = 10.68, H-4a); 4.35 (2H, уш. с, H-2e, H-2a); 3.24 (1H, д, *J* = 12.6, H-9exo); 3.42 (1H, д, *J* = 12.6, H-9endo); 3.07 (1H, д, д, *J* = 12.82, *J* = 6.71, H-8e); 3.20 (1H, д, *J* = 12.82, H-8a); 4.3 (1H, м, CH(CH₃)₂); 1.41, 1.39 (6H, д, *J* = 5.8, CH(CH₃)₂). Спектр ЯМР ¹³C (63 МГц), δ, м. д.: 83.17 (C₍₁₎), 64.88 (C₍₂₎), 63.59 (C₍₄₎), 84.88 (C₍₅₎), 47.55 (C₍₆₎), 73.75 (C₍₇₎), 35.62 (C₍₈₎), 32.04 (C₍₉₎), 63.28 (NCH), 16.52 (CH₃), 16.45 (CH₃). Найдено, %: C 22.75; H 2.65; Br 55.83; N 7.23. C₁₁H₁₇Br₄N₃O₄. Вычислено, %: C 22.96; H 2.96; Br 55.65; N 7.30.

Трибромид 6-бром-3-бутил-1,5-динитро-3-азониатрицикло[3.3.1.0^{3,7}]нонана (2e). Т. пл. 134–135 °С (с разл.). Выход 92%. ИК спектр, ν, см⁻¹: 2720 (C–N⁺), 1533, 1353 (NO₂), 727 (C–Br). Спектр ЯМР ¹H (500 МГц), δ, м. д. (*J*, Гц): 5.29 (1H, т, *J* = 6.15, H-7); 5.75 (1H, д, *J* = 6.42, H-6); 4.53 (1H, д, *J* = 10.82, H-4e); 4.74 (1H, д, *J* = 10.82, H-4a); 4.43 (2H, уш. с, H-2e, a); 3.21 (1H, д, *J* = 13.02, H-9exo); 3.40 (1H, д, *J* = 13.02, H-9endo); 3.20 (1H, д, *J* = 13.39, H-8e); 3.17 (1H, д, *J* = 13.39, H-8a); 3.91 (2H, м, CH₂(CH₂)₂CH₃); 1.70 (2H, м, CH₂CH₂CH₂CH₃); 1.34 (2H, м, CH₂CH₂CH₂CH₃); 0.94 (3H, т, *J* = 7.33, CH₂CH₂CH₂CH₃). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц), δ, м. д.: 83.0 (C₍₁₎), 66.91 (C₍₂₎), 65.0 (C₍₄₎), 84.79 (C₍₅₎), 47.49 (C₍₆₎), 75.86 (C₍₇₎), 35.69 (C₍₈₎), 31.19 (C₍₉₎), 61.89 (CH₂(CH₂)₂CH₃), 24.38 (CH₂CH₂CH₂CH₃), 18.99 (CH₂CH₂CH₂CH₃), 13.32 (CH₂CH₂CH₂CH₃). Найдено, %: C 24.13; H 3.03; Br 54.15; N 6.74. C₁₂H₁₉Br₄N₃O₄. Вычислено, %: C 24.45; H 3.23; Br 54.33; N 7.13.

Трибромид 6-бром-1,5-динитро-3-пентил-3-азониатрицикло[3.3.1.0^{3,7}]нонана (2f). Т. пл. 133–134 °С (с разл.). Выход 96%. ИК спектр, ν, см⁻¹: 2730 (C–N⁺), 1554, 1345 (NO₂), 713 (C–Br), 1254 (CH₃). Спектр ЯМР ¹H (250 МГц), δ, м. д. (*J*, Гц): 5.29 (1H, м, H-7); 5.74 (1H, д, *J* = 6.1, H-6); 4.53 (1H, д, *J* = 10.99, H-4e); 4.73 (1H, д, *J* = 10.99, H-4a); 4.43 (2H, уш. с, H-2e, H-2a); 3.22 (1H, д, *J* = 12.6, H-9exo); 3.37 (1H, д, *J* = 12.6, H-9endo); 3.19 (2H, уш. с, H-8e, H-8a); 3.91 (2H, м, CH₂(CH₂)₃CH₃); 1.71 (2H, м, CH₂CH₂(CH₂)₂CH₃); 1.34 (4H, м, (CH₂)₂CH₂CH₂CH₃); 0.91 (3H, т, *J* = 6.71, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C (63 МГц), δ, м. д.: 83.11 (C₍₁₎), 67.01 (C₍₂₎), 65.12 (C₍₄₎), 84.89 (C₍₅₎), 47.55 (C₍₆₎), 75.92 (C₍₇₎), 35.77 (C₍₈₎), 31.29 (C₍₉₎), 27.74 (NCH₂), 27.74 (CH₂), 22.24 (CH₂), 21.59 (CH₂), 13.76 (CH₃). Найдено, %: C 25.72; H 3.45; Br 53.45; N 6.72. C₁₃H₂₁Br₄N₃O₄. Вычислено, %: C 25.87; H 3.48;

Br 53.07; N 6.96.

Трибромид 6-бром-3-изопентил-1,5-динитро-3-азониатрицикло[3.3.1.0^{3,7}]-нонана (2g). Т. пл. 135–136 °С (с разл.). Выход 95%. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2725 (C–N⁺), 1544, 1359 (NO₂), 705 (C–Br), 1232 (CH₃). Спектр ЯМР ¹H (200 МГц), δ , м. д. (*J*, Гц): 5.29 (1H, т, *J* = 6.35, H-7); 5.83 (1H, д, *J* = 6.35, H-6); 4.54 (1H, д, *J* = 10.74, H-4e); 4.80 (1H, д, *J* = 10.47, H-4a); 4.43 (1H, д, *J* = 10.75, H-2e); 4.48 (1H, д, *J* = 10.75, H-2a); 3.20 (1H, д, *J* = 12.69, H-9exo); 3.44 (1H, д, *J* = 12.69, H-9endo); 3.28 (1H, д, д, *J* = 13.18, *J* = 7.32, H-8e); 3.17 (1H, д, *J* = 13.0, H-8a); 4.0 (2H, м, NCH₂); 1.63 (3H, м, NCH₂CH₂CH(CH₃)₂); 0.96, 0.93 (6H, с, NCH₂CH₂CH(CH₃)₂). Спектр ЯМР ¹³C (50 МГц), δ , м. д.: 82.99 (C₍₁₎), 66.71 (C₍₂₎), 64.81 (C₍₄₎), 84.75 (C₍₅₎), 47.42 (C₍₆₎), 76.0 (C₍₇₎), 35.64 (C₍₈₎), 31.22 (C₍₉₎), 61.07 (NCH₂), 30.67 (NCH₂CH₂CH(CH₃)₂), 25.59 (NCH₂CH₂CH(CH₃)₂), 21.98 (NCH₂CH₂CH(CH₃)₂). Найдено, %: C 25.67; H 3.34; Br 52.89; N 6.78. C₁₃H₂₁Br₄N₃O₄. Вычислено, %: C 25.87; H 3.48; Br 53.07; N 6.96.

Трибромид 6-бром-3-(2-гидроксиэтил)-1,5-динитро-3-азониатрицикло[3.3.1.0^{3,7}]-нонана (2h). Т. пл. 132–133 °С. Выход 93%. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2722 (C–N⁺), 1552, 1360 (NO₂), 715 (C–Br), 3272 (OH). Спектр ЯМР ¹H (500 МГц), δ , м. д. (*J*, Гц): 5.32 (1H, т, *J* = 6.03, H-7); 5.72 (1H, д, *J* = 5.67, H-6); 4.56 (1H, д, *J* = 11.2, H-4e); 4.70 (1H, д, *J* = 11.2, H-4a); 4.37 (1H, д, *J* = 10.99, H-2a); 4.47 (1H, д, *J* = 10.99, H-2e); 3.21 (1H, д, *J* = 12.62, H-9exo); 3.43 (1H, д, *J* = 12.62, H-9endo); 3.19 (2H, уш. с, H-8e, H-8a); 5.62 (1H, уш. с, OH); 4.01 (2H, м, CH₂CH₂OH); 3.9 (2H, м, CH₂CH₂OH). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц), δ , м. д.: 82.97 (C₍₁₎), 68.18 (C₍₂₎), 66.4 (C₍₄₎), 84.79 (C₍₅₎), 47.53 (C₍₆₎), 77.01 (C₍₇₎), 35.72 (C₍₈₎), 31.12 (C₍₉₎), 64.09 (CH₂OH), 55.37 (NCH₂). Найдено, %: C 20.94; H 2.78; Br 55.72; N 7.56. C₁₀H₁₅Br₄N₃O₅. Вычислено, %: C 20.80; H 2.60; Br 55.46; N 7.28.

Трибромид 6-бром-3-(1-гидрокси-2-бутил)-1,5-динитро-3-азониатрицикло[3.3.1.0^{3,7}]-нонана (2i). Т. пл. 137–138 °С (с разл.). Выход 90%. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2700 (C–N⁺), 1561, 1366 (NO₂), 710 (C–Br), 1260 (CH₃). Спектр ЯМР ¹H (500 МГц), δ , м. д. (*J*, Гц): 5.56, 5.50 (1H, т, *J* = 6.78, H-7); 5.68, 5.62 (1H, д, *J* = 6.78, H-6); 4.63, 4.42 (1H, д, *J* = 11.0, H-4e); 4.78, 4.73 (1H, д, *J* = 11.0, H-4a); 4.40 (1H, д, *J* = 10.46, H-2e); 4.56 (1H, д, *J* = 10.46, H-2a); 3.18 (1H, д, *J* = 13.0, H-9exo); 3.40 (1H, д, *J* = 13.0, H-9endo); 3.16 (2H, м, H-8e,a); 4.03 (1H, т, *J* = 12.29, OH); 3.96, 3.83 (2H, д, д, т, д, *J* = 13.93, *J* = 5.5, *J* = 3.3, CH₂OH); 3.45 (1H, м, NCH(CH₂H₅)CH₂OH); 1.85, 1.72 (2H, м, CH₂CH₃); 1.00 (3H, т, *J* = 7.06, CH₂CH₃). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц), δ , м. д.: 83.21, 82.87 (C₍₁₎), 75.86, 75.71 (C₍₂₎), 65.34, 64.37 (C₍₄₎), 84.69, 84.55 (C₍₅₎), 47.62, 47.60 (C₍₆₎), 75.86, 75.71 (C₍₇₎), 35.88, 35.55 (C₍₈₎), 31.96, 31.64 (C₍₉₎), 74.17, 74.01 (CH₂OH), 56.63, 56.19 (NCH), 18.42, 18.31 (CH₂CH₃), 10.50, 10.44 (CH₂CH₃). Найдено, %: C 23.67; H 3.42; Br 52.64; N 6.72. C₁₂H₁₉Br₄N₃O₅. Вычислено, %: C 23.80; H 3.14; Br 52.89; N 6.94.

Трибромид 6-бром-3-(2-бромэтил)-1,5-динитро-3-азониатрицикло[3.3.1.0^{3,7}]-нонана (2j). Т. пл. 138–139 °С (с разл.). Выход 94%. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2727 (C–N⁺), 1561, 1367 (NO₂), 680 (C–Br). Спектр ЯМР ¹H (500 МГц), δ , м. д. (*J*, Гц): 5.43 (1H, т, *J* = 6.0, H-7); 5.72 (1H, д, *J* = 6.0, H-6); 4.62 (1H, д, *J* = 11.0, H-4e); 4.74 (1H, д, *J* = 11.0, H-4a); 4.47 (1H, д, *J* = 11.0, H-2e); 4.51 (1H, д, *J* = 11.0, H-2a); 3.21 (1H, д, *J* = 13.0, H-9exo); 3.48 (1H, д, *J* = 13.0, H-9endo); 3.20 (2H, уш. с, H-8e,a); 4.42 (2H, т, CH₂CH₂Br); 3.98 (2H, м, CH₂CH₂Br). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц), δ , м. д.: 82.99 (C₍₁₎), 67.43 (C₍₂₎), 65.47 (C₍₄₎), 84.71 (C₍₅₎), 47.12 (C₍₆₎), 76.82 (C₍₇₎), 35.63 (C₍₈₎), 31.05 (C₍₉₎), 61.44 (CH₂CH₂Br), 22.54 (CH₂CH₂Br). Найдено, %: C 18.62; H 2.08; Br 62.23; N 6.34. C₁₀H₁₄Br₅N₃O₄. Вычислено, %: C 18.75; H 2.19; Br 62.50; N 6.56.

Трибромид 3-бензил-6-бром-1,5-динитро-3-азониатрицикло[3.3.1.0^{3,7}]-нонана (2k). Т. пл. 138–139 °С (с разл.). Выход 93%. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2719 (C–N⁺),

1540, 1356 (NO₂), 740 (C–Br), 690 (CH_{аром}), 1600 (C=C). Спектр ЯМР ¹H (500 МГц), δ, м. д. (J, Гц): 5.18 (1H, м, H-7); 5.5 (1H, т, J = 6.03, H-6); 4.19 (1H, д, J = 10.43, H-4e); 4.85 (1H, к, J = 10.43, H-4a); 3.88 (1H, д, J = 9.88, H-2a); 4.72 (1H, к, J = 9.88, H-2e); 3.18 (1H, д, J = 12.62, H-9exo); 3.26 (1H, д, J = 12.62, H-9endo); 3.27 (2H, уш. с, H-8e, H-8a); 7.71, 7.57 (5H, м, C₆H₅); 5.84, 5.24 (2H, м, CH₂C₆H₅). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц), δ, м. д.: 82.77 (C₍₁₎), 66.88 (C₍₂₎), 64.67 (C₍₄₎), 84.78 (C₍₅₎), 47.37 (C₍₆₎), 75.91 (C₍₇₎), 36.01 (C₍₈₎), 30.89 (C₍₉₎), 131.81, 130.79, 129.43, 127.57, 64.59 (CH₂C₆H₅). Найдено, %: С 28.87; Н 2.43; Вг 51.32; N 6.54. С₁₅H₁₇Br₄N₃O₄. Вычислено, %: С 28.89; Н 2.73; Вг 51.36; N 6.74.

Трибромид 6-бром-3-(α-(2-бицикло[2.2.1]гептил)этил)-1,5-динитро-3-азониатрицикло[3.3.1.0^{3,7}]нонана (2I). Т. пл. 140–141 °С (с разл.). Выход 93%. ИК спектр, ν, см⁻¹: 2721 (C–N⁺), 1538, 1352 (NO₂), 716 (C–Br), 1240 (CH₃). Спектр ЯМР ¹H (250 МГц), δ, м. д. (J, Гц): 5.42, 5.38 (1H, т, J = 6.71, H-7); 5.68, 5.60 (1H, д, J = 6.71, H-6); 4.60, 4.40 (1H, д, J = 11.0, H-4e); 4.80, 4.70 (1H, д, J = 11.0, H-4a); 4.34 (2H, м, H-2e,a); 3.20 (1H, д, J = 13.0, H-9exo); 3.40 (1H, д, J = 13.0, H-9endo); 3.20 (2H, м, H-8e,a); 4.28 (1H, м, NCH); 1.48, 1.45 (3H, д, J = 5.5, NCHCH₃); 1.3 (м, C₇H₁₁). Спектр ЯМР ¹³C (63 МГц), δ, м. д.: 83.30, 83.16 (C₍₁₎), 72.41, 69.99 (C₍₂₎), 66.13, 62.73 (C₍₄₎), 84.86, 84.79 (C₍₅₎), 47.19, 47.06 (C₍₆₎), 75.43, 75.40 (C₍₇₎), 35.49, 35.44 (C₍₈₎), 29.77, 29.48 (C₍₉₎), 43.77 (NCH), 14.64 (CH₃), 39.71, 39.38, 38.02, 36.90, 32.22, 22.41, 22.04 (C₇H₁₁). Найдено, %: С 30.89; Н 3.56; Вг 48.56; N 6.34. С₁₇H₂₅Br₄N₃O₄. Вычислено, %: С 31.15; Н 3.82; Вг 48.85; N 6.41.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. R. Jeayaraman, S. Avila, *Chem Rev.*, **81**, 149 (1981).
2. M. S. Yunusov, *Natur. Prod. Rept.*, **10**, 471 (1993).
3. М. С. Юнусов, *Химия в интересах устойчивого развития*, **5**, 47 (1997).
4. Ю. М. Атрощенко, Е. Г. Никифорова, С. С. Гитис, Ю. Д. Грудцын, О. В. Шишкин, В. Ф. Андрианов, И. В. Шахкельдян, *ЖОрХ*, **35**, 1339 (1999).
5. Ю. М. Атрощенко, Е. Г. Никифорова, И. В. Шахкельдян, Ю. Д. Грудцын, Н. Г. Ахмедов, Е. Н. Алифанова, О. Я. Борбулевич, О. В. Шишкин, С. С. Гитис, А. Я. Каминский, *ЖОрХ*, **36**, 771 (2000).
6. И. В. Шахкельдян, Е. Г. Никифорова, Ю. Д. Грудцын, Ю. М. Атрощенко, О. Я. Борбулевич, Ю. А. Ефремов, С. С. Гитис, Д. Н. Моисеев, Е. Н. Алифанова, П. В. Чудаков, А. Ю. Ковалевский, *ЖОрХ*, **37**, 617 (2001).
7. Е. Г. Никифорова, М. А. Королев, И. В. Шахкельдян, М. Д. Дутов, Ю. Д. Грудцын, Ю. М. Атрощенко, С. А. Шевелев, В. А. Субботин, *ЖОрХ*, **37**, 771 (2001).
8. И. В. Шахкельдян, Е. К. Мелехина, Ю. М. Атрощенко, Ю. А. Ефремов, Е. Н. Алифанова, М. В. Копышев, Н. А. Троицкий, В. А. Субботин, М. Б. Никишина, *ЖОрХ*, **39**, 625 (2003).
9. S. Raasch, *J. Org. Chem.*, **40**, 161 (1975).
10. В. М. Нагаев, Г. А. Сокольский, С. С. Хохлов, А. Ф. Елеев, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1649 (1997).
11. М. Н. Буланов, С. Е. Сосонюк, Н. В. Зык, *Изв. АН, Сер. хим.*, 877 (2001).
12. С. Е. Сосонюк, М. Н. Буланов, И. Ф. Лещева, Н. В. Зык, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1159 (2002).
13. Л. Беллами, *Инфракрасные спектры сложных молекул*, Изд-во иностр. лит., Москва, 1963, 590 с.
14. J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, **10**, 209 (1989).
15. Б. И. Ионин, Б. А. Ершов, А. И. Кольцов, *ЯМР спектроскопия в органической*

- химии, Химия, Ленинград, 1983, 272 с.
16. А. П. Терентьев, Л. А. Яновская, в кн. *Реакции и методы исследования органических соединений*, под ред. В. М. Родионова, Б. А. Казанского, И. Л. Кнунянца, М. М. Шемякина, Н. Н. Мельникова, ГНТИХЛ, Москва, 1957, т. 6, с. 73.
 17. *Общая органическая химия*, под ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса, Химия, Москва, 1982, т. 3, 414 с.

Тульский государственный педагогический
университет им. Л. Н. Толстого,
Тула 300026, Россия
e-mail: reaktiv@tspu.tula.ru

Поступило 15.11.2006

^aМосковский государственный текстильный
университет им. А. Н. Косыгина,
Москва 117419, Россия
e-mail: kobrakovk@mail.ru

^bИнститут органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва 117913
e-mail: shumsk@mail.ru
