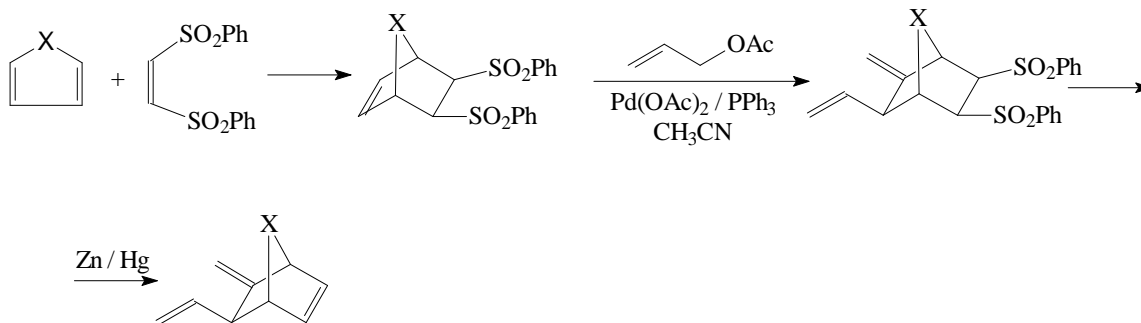


УНИВЕРСАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ БИЦИКЛО[2.2.1]ГЕПТЕНОВ И ПРОДУКТОВ ИХ АЛЛИЛИРОВАНИЯ

Леонтьева С.В., Евстигнеева Е.М.,
Лонина Н.Н., Карцев Г.Н., Флид В.Р.
Московская академия тонкой химической
технологии им. М.В.Ломоносова

Регио- и стереоселективный синтез замещенных норборненов представляет определенные трудности из-за весьма высокой реакционной способности внутрициклической двойной связи [1,2].

В данной работе предложен достаточно удобный и селективный метод получения производных нор-



где X = CH₂, O, NH

Данное направление в синтезе перспективно и удобно тем, что позволяет получать целенаправленно норборненовые производные, сохраняя активную внутрициклическую двойную связь для последующих превращений, например, традиционной или метатезисной полимеризации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S.Mirsadeghi, B.Rickborn // *J. Org. Chem.*, 1985, 50, № 22, p. 4340.
2. Y.Senda, A.Ohno, J.Ishiyama, S.Imaizumi, S.Kamiyama. // *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 1987, **60**, № 2, p. 613.
3. Е.М. Евстигнеева, О.С.Манулик, В.Р.Флид. // *Кинетика и катализ*, 2004, **45**, № 2, с. 188.

борнена и его аналогов, содержащих вместо мостиковой метиленовой группы различные гетероатомы (кислород, азот). С целью модифицирования норборнадиена только по одной из двойных связей и для защиты второй двойной связи были использованы фенилсульфонильные защитные группы. К раствору (Е)-1,2-бис(фенилсульфонил)этилена в дихлорметане добавляли 1,3-циклопентадиен (фуран, пиррол и др.) и получали соответствующие аддукты. При их взаимодействии с аллилацетатом (катализатор – Pd(OAc)₂/PPh₃) получены производные норборна с метиленовым и винильным заместителями [3], после чего защитные фенилсульфонильные группы удаляли при помощи амальгамы цинка в диметилформамиде.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ТЕТРАГИДРОИНДАЗОЛОВ НА ОСНОВЕ 6-ЭТОКСИКАРБОНИЛЦИКЛОГЕКСЕНОНОВ

Лысенко Л.И., Усова Е.Б.,
Крапивин Г.Д., Ненько Н.И.
Кубанский государственный
технологический университет,
Краснодар

Производные пиразолов вызывают повышенный интерес у исследователей как вещества, обладающие широким спектром биологической активности. Сведения о гетероциклах, конденсированных с циклогексеноновым фрагментом, немногочисленны, однако имеются данные о разнообразных видах биологической активности подобных соединений [1-3].

Ранее [4] было установлено, что при конденсации фурановых халконов с ацетоуксусным эфиром в зависимости от условий проведения реакции образуются циклокетоны **1** или циклогексеноны **2** (схема 1).

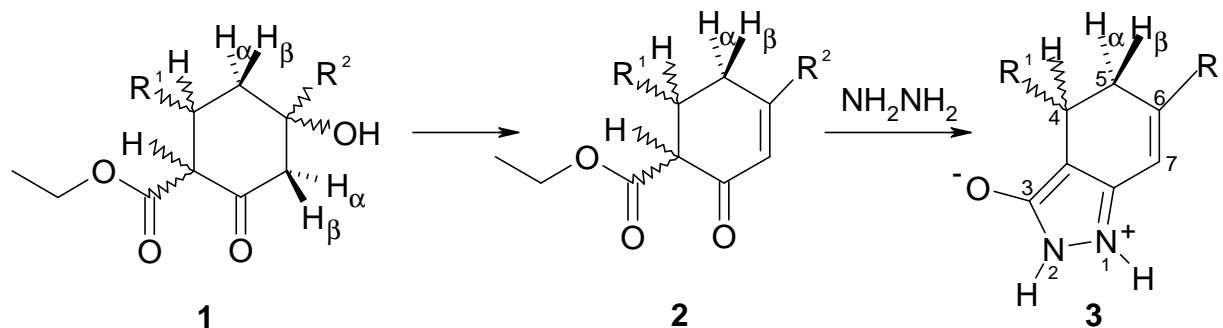
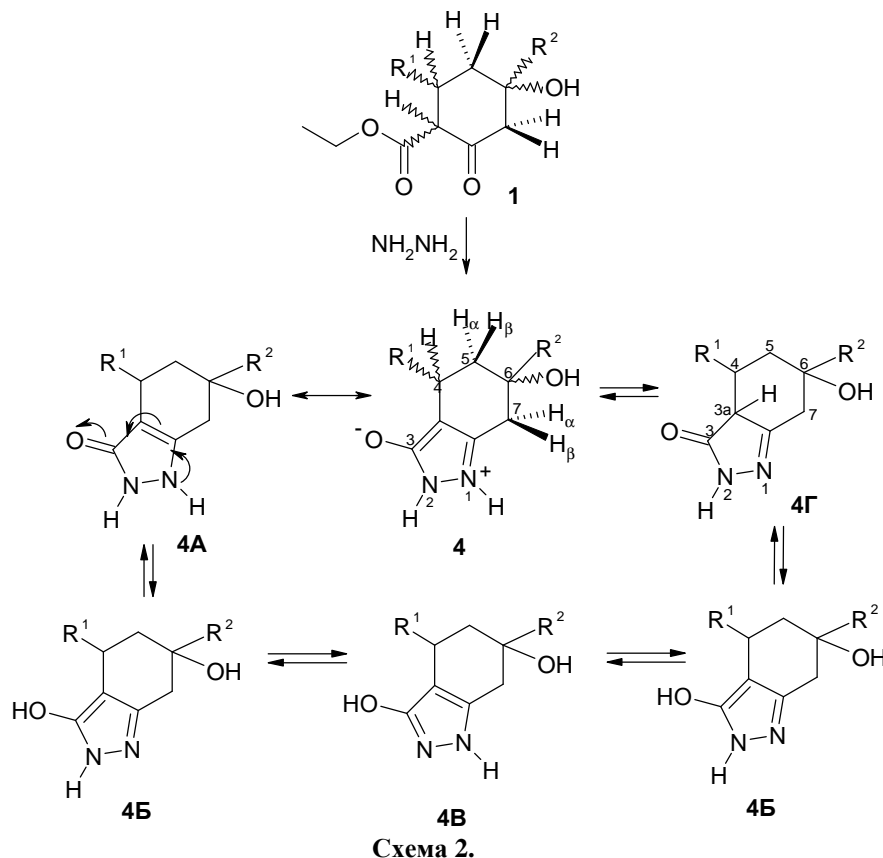


Схема 1.

Реакцией циклогексенонов **2** с гидразингидратом синтезированы дигидроиндазолы, для которых методом РСА установлена структура 4,5-дигидро-2Н-1-индазолий-3-олатов [5].

С целью получения тетрагидропроизводных индазола осуществлена конденсация β -кетолов **1** с гидразингидратом и синтезированы гетероциклические соединения, для которых можно предположить несколько бициклических структур (схема 2).

Тетрагидроиндазолы **4** — бесцветные кристаллические вещества, ограниченно растворимые в полярных органических растворителях.



В ИК спектрах соединений **4** наблюдаются заметные отличия полос поглощения по сравнению с таковыми исходных β -циклокетолов **1**, что свидетельствует об изменении структуры синтезированных соединений: в спектрах соединений **4** отсутствуют интенсивные полосы поглощения, принадлежащие валентным колебаниям двух карбонильных групп в области 1740 и 1700 см^{-1} . В то же время, появляются новые полосы поглощения в области 1630 и 1580 см^{-1} , отнесенные нами к полосам поглощения $\nu_{\text{C=N}}$ и $\nu_{\text{C=C}}$ соответственно. В высокочастотной части спектра $3200\text{-}3300\text{см}^{-1}$ присутствует широкая полоса поглощения валентных колебаний групп OH и NH .

В спектрах ЯМР ^1H соединений **4** в слабом поле имеются сигналы ароматических протонов заместителей R^1 и R^2 . Из-за плохой растворимости веществ спектры ЯМР ^1H записаны в CF_3COOH , поэтому сигналы OH и NH групп увидеть было невозможно. Для одного из соединений **4** удалось получить спектр ЯМР ^1H в $\text{DMSO } d_6$, в спектре наблюдается уширенный сигнал OH или NH группы интенсивностью 1H при $5,7$ м.д.

Отсутствие сигналов этоксигруппы свидетельствует о прохождении переаминирования в ходе реакции.

В среднем поле имеется набор сигналов алифатических протонов алицикла. Три из них резонируют в виде спиновой системы ABX и могут быть отнесены к протонам в положении 4 и 5. Сигнал в виде уширенного синглета или мультиплета с интенсивностью 2H принадлежит протонам 7-H_α и 7-H_β и по величине химического сдвига соответствует сигналам протонов 2-H_α и 2-H_β исходных β -кетолов **1**. Резонансный сигнал алифатического протона 3a-H в положении 3a таутомерной формы **4Г** отсутствует, поэтому ее можно исключить из дальнейшего рассмотрения.

ИК спектры соединений **4** и **3** содержат аналогичные полосы поглощения в области $1580\text{-}1630$ см^{-1} , поэтому можно предположить, что тетрагидроиндазолы **4** имеют так же бетаиновую структуру, как и дигидроиндазолы **3**.

Исследована росторегулирующая активность синтезированных азолов. Показано, что некоторые тетрагидроиндазолы улучшают посевные качества озимой пшеницы, стимулируют рост корневой системы, способствуют повышению устойчивости проростков к подсушиванию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дайсон Г., Мей П. Химия синтетических лекарственных веществ. М.: Мир.1964.С.114.

2. Feid Allan Hassan, Soliman Raafat. Parmazie. 1980. Vol. №12. P.799.
 3. Pathak R. B., Bahel S. C.// J.Indian Chem. Soc. 1980. Vol.57. №11.P.1108.
 4. Усова Е. Б., Лысенко Л. И., Крапивин Г. Д.,

Кульневич В. Г. Химия гетероцикл. соед.1996. №5. С. 639.

5. Усова Е. Б., Лысенко Л. И., Крапивин Г. Д., Заводник В. Е., Кульневич В. Г. Химия гетероцикл. соед.1997. №11. С. 1459.

Геолого-минералогические науки

ЭВОЛЮЦИЯ ОРГАНИЗАЦИИ ВЕЩЕСТВА ШАРЫЖАЛГАЙСКОГО МЕТАМОРФИЧЕСКОГО ПОЯСА

Буланов В.А., Сизых А.И.
Иркутский госуниверситет

В данном сообщении нами с позиции многоуровневой внутренней организации метаморфических систем проанализирован вещественный и минеральный состав метаморфических комплексов Шарыжалгайского метаморфического пояса Восточного Саяна, предпринята попытка выявления закономерности организации вещества в процессе минералогенетической эволюции. Шарыжалгайский метаморфический пояс в плане имеет вытянутую форму северо-западного простирания и прослеживается от западного побережья озера Байкал на расстоянии более 300 км. Метаморфические породы, слагающие Шарыжалгайский метаморфический пояс, являются раннедокембрийскими образованиями выступа фундамента Сибирской платформы и сопоставляются с подобными образованиями Анабарского, Алданского и других щитов докембрийских платформ.

Эволюция эндогенных режимов в Шарыжалгайском метаморфическом поясе находит своё отражение в комплексном составе минералов метаморфических пород. В метаморфической эволюции докембрия Шарыжалгайского пояса выделяются четыре тектономагматических этапа: архейский (алданский), нижнепротерозойский (карельский), рифейский (байкальский) и фанерозойский. Эти этапы протекают в Р-Т условиях гранулитовой фации кордиерит-силлиманит-ортоклазовой субфации андалузитового, кордиерит-силлиманит-мусковитовой и андалузит-ставролит-альмандиновой субфаций андалузит-силлиманитового, эпидот-амфиболовой фации и зелёносланцевой фации соответственно.

Рассмотрение метаморфических комплексов как продуктов геохимических и геологических процессов, их многоуровневая организация, взаимосвязанность компонентов отвечают представлению о метаморфических комплексах как системах в современном понимании. Это определяет возможность рассмотрения метаморфических комплексов как результат многоуровневой внутренней самоорганизации этих систем. Базисом самоорганизации вещества метаморфических комплексов является инертность равновесного состояния, определяемого наличием термодинамической «потенциальной ямы». Средством реализации самоорганизации метаморфических пород являются обменные химические реакции и широко развитый изоморфизм.

Эволюция организации вещества минеральных комплексов тектоно-метаморфических этапов пояса сопровождается:

- постепенным повышением средней атомной электроотрицательности ($E_{ср.а}$) = (2,67–2,71–2,73–2,76–2,78) (2,74) от ранних комплексов к поздним. (Величины электроотрицательности отдельных окислов взяты из таблиц Л.Полинга);

- уменьшением содержания кислорода (O%) = (61,4–60,8–60,4–9,6–57,2), (59,8);

- изменением соотношения чётных и нечётных элементов;

- чётных и не чётных катионов в минеральных ассоциациях;

- изменением соотношений - чётных и нечётных катионов элементов-примесей разных генераций минералов;

- изменение соотношений категорий симметрии минералов от гранулитовой до зелёносланцевой фации метаморфизма (В:С:Н) = (1:2,1:3,44)-(1:1,73:5,16)-(1:1,4:4,5)-(1:3,48:11,4), среднее – (1:1,71:5,70), где: В, С, Н – доли минералов высшей, средней и низшей категорий;

- уменьшением информационной энтропии (H_s) = (40,56–35,50–33,0–27,15 –20,26, среднее (32,95), где $H_s = -\sum P_i \log P_i$, P_i – вероятность состояния системы;

- изменением индекса симметричности $I_s(\text{conct}) = (2,37-2,24-2,08-1,93-1,70)$, среднее (2,18), где $I_s(\text{conct}) = 1/6[\sum PRR]$, где – процент встречаемости минералов сингонии ранга R.

Таким образом, эволюция организации вещества метаморфических комплексов отражает главнейшие черты условий и механизмов их формирования. В генетических рядах минеральных комплексов наследуются особенности исходных систем. Прослеживается общая эволюционная тенденция, направленная к повышению средней атомной отрицательности и снижению содержания кислорода, уровня симметричности гетерогенности поздних систем.

ВЛИЯНИЕ ЗОЛОТОДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ НА ДЕГРАДАЦИЮ ПОЧВ И ОЦЕНКА РИСКА ПРИРОДНЫХ ОПАСНОСТЕЙ

Махинов А.Н., Махинова А.Ф., Шевцов М.Н.
*Институт водных и экологических
проблем ДВО РАН,
Хабаровский Государственный
технический университет, Хабаровск*

Введение. Освоение минеральных ресурсов северных районов Хабаровского края приводит к значи-