

УДК 547.7; 547.057; 544.182.32; 539.19.

А. С. ААЛИЕВ, Р. И. ДЖАНГАЗИЕВА, Д. Д. СУЛАЙМАНКУЛОВА,
А. И. ДЖУМАЕВ, К. С. СУЛАЙМАНКУЛОВ, И. А. ДЖУМАЕВ

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ 1,3-ДИПОЛЯРНОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ НИТРИЛОВ К НИТРОНАМ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОДЫ

Проведено экспериментальное изучение реакций 1,3-циклоприсоединения ненасыщенных нитрилов с гликозилнитронами. Синтезированные соединения идентифицированы тонкослойной хроматографией, ИК-спектроскопией, элементным анализом. Теоретическое исследование в приближении граничных орбиталей реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения ряда нитрилов к нитронам показало, что присоединение по нитрильной группе диполярофила должно приводить к образованию исключительно 1,2,4-оксадиазолинов.

Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения нитронов к диполярофилам благодаря высокой регио- и стереоселективности, относительно мягким реакционным условиям представляют значительный интерес в качестве удобного метода для синтеза различных производных азотсодержащих гетероциклических соединений, многие из которых обладают биологической активностью [1], а также для конструирования широкого класса природных соединений [2].

Продукты циклоприсоединения могут быть превращены в 1,3-аминоспирты, 1,3-кетоспирты, аминокислоты и другие соединения [3]. Нитроны, полученные из углеводов, служат для синтеза биологически активных N-гетероциклических соединений, включая полигидроксилированные пирролидины [4], пиперидины (азасахара) [5], индолизидины [6] и пирроллидизидины [7]. Указанные гетероциклические соединения являются сильными ингибиторами гликозида [8] и потенциальными лекарственными средствами для лечения заболеваний, возникающих при нарушении углеводного обмена; многие из таких соединений применяются в медицине как лекарства против некоторых видов рака, диабета, вирусных инфекций [9], а также синдрома иммунодефицита человека [10].

Большинство публикаций посвящено экспериментальному и теоретическому исследованию циклоприсоединения разнообразных нитронов к олефинам [11–13], тогда как литературные данные по изучению присоединения нитронов к нитрилам, взятым в качестве диполярофилов, весьма ограничены. П. Хермкенс и др. [14] изучили взаимодействие ряда нитрилов (как электронодефицитных, так и электронообогащенных) с нитронами и установили, что в результате циклоприсоединения с высокой региоселективностью и хорошим выходом образуются Δ^4 -1,2,4-оксадиазолины. А. Падва и др. [15] обнаружили, что присоединение фумаронитрила (вицинального динитрила) к N-*трет*-бутил-С-фенил-нитрону происходит по двойной углерод-углеродной связи с образованием изоксазолидинов, однако присоединение геминальных динитрилов к нитронам наблюдалось главным образом по нитрильной связи с образованием 1,2,4-оксадиазолинов согласно исследованию авторов [16].

В данной статье приведены результаты экспериментального изучения нескольких реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения ненасыщенных нитрилов к гликозилнитронам.

Региоселективность циклоприсоединения нитронов к олефинам обычно обосновывается в приближении граничных орбиталей [13,14]. В связи с этим нами также выполнено теоретическое исследование ряда модельных реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения нитронов к нитрилам в целях определения возможности предсказать региоселективность этих циклоприсоединений на основе теории граничных орбиталей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения гликозилнитронов с ненасыщенными нитрилами. Проведено экспериментальное изучение реакций циклоприсоединения нитрилов IIa, IIb, использованных в качестве диполярофилов, к гликозилнитронам IIIa, IIIb.

Исходные нитрилы были синтезированы согласно схеме 1 из *p*-нитробензальдегида и производных малонитрила в этиловом спирте в присутствии пиперидина в качестве катализатора конденсацией по Кневенагелю (схема 1).

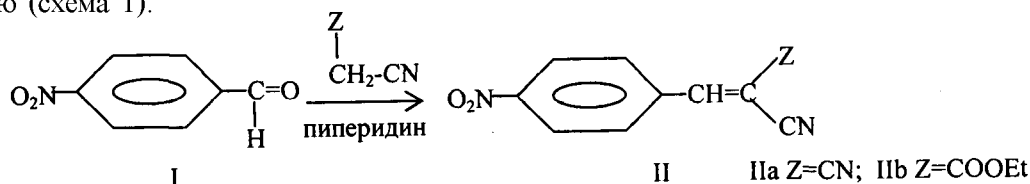


Схема 1

В ИК-спектрах нитрилов IIa и IIb в области $\sim 2245 \text{ см}^{-1}$ проявляется узкая полоса средней интенсивности, соответствующая валентным колебаниям нитрильной группы, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$; наблюдаются также полосы плоскостных колебаний бензольного цикла, $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Ph}}$, при $\sim 1590 \text{ см}^{-1}$, а при $\sim 860\text{--}745 \text{ см}^{-1}$ – внеплоскостных колебаний, характерных для 1,4-дизамещенного бензольного цикла; $\nu\text{C}=\text{O}$ при $1710, 1735 \text{ см}^{-1}$ и $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ при 1210 см^{-1} .

Промежуточные гликозилнитроны IIIa, IIIb получены по схеме 2 в результате взаимодействия оксима 2,3:5,6-ди-*O*-изопропилиденманнофуранозы с соответствующими ароматическими альдегидами в хлороформе в присутствии MgSO_4 . В ИК-спектрах нитронов можно выделить полосы поглощения $\nu_{\text{N}^+\text{O}^-}$ при 1175 и 1160 см^{-1} , $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ при 1690 и 1710 см^{-1} соответственно для IIIa и IIIb; колебаний углеводного фрагмента при $\sim 1180 \text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$), а также валентных и деформационных колебаний метильных групп при $\sim 2970 \text{ см}^{-1}$ (ν_{CH_3}) и $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$ (δ_{CH_3}) [18].

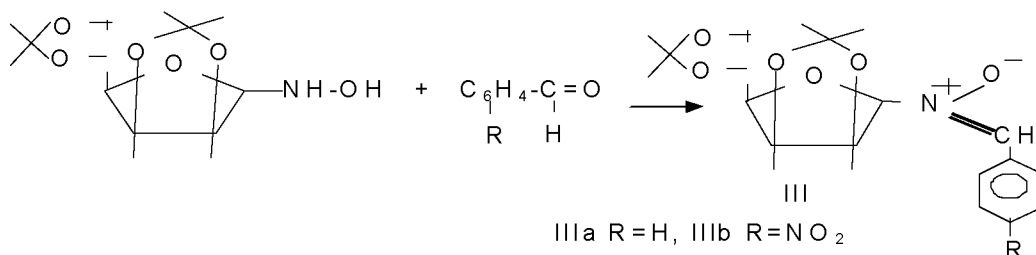


Схема 2

Гликозилнитроны IIIa, IIIb в дальнейшем вступали в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения с производными илиденмалонитрила (ненасыщенными нитрилами IIa, IIb); при этом существовала возможность присоединения нитронов к диполярофилам по двойной углерод-углеродной связи, с образованием смеси региоизомеров IV a,b (схема 3) или тройной $\text{C}\equiv\text{N}$ связи (схема 4).

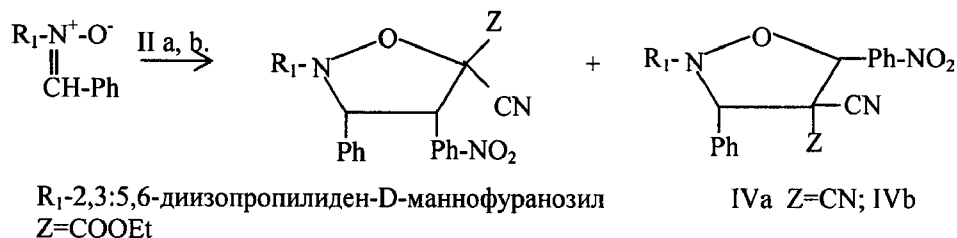
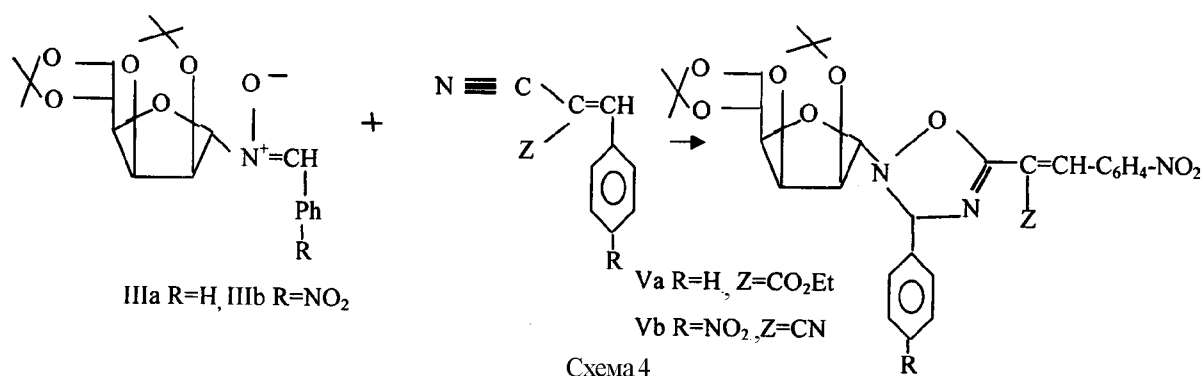


Схема 3

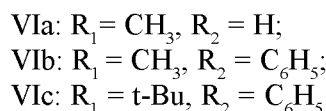
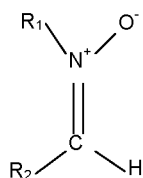
Реакции проводили до исчезновения гликозилнитронов (согласно данным ТСХ). В ИК-спектрах полученных продуктов циклоприсоединения наблюдалась полоса поглощения при $\sim 1650 \text{ см}^{-1}$, отнесенная нами к валентным колебаниям циклических $\text{C}=\text{N}$ -связей, присутствие которой возможно только в том случае, если циклоприсоединение происходит по нитрильной группе с образованием 1,2,4-оксадиазолидинов Va, Vb. (схема 4) [5].



Для того чтобы дать рациональное обоснование полученных экспериментальных данных, нами выполнены квантовохимические расчеты с использованием теории граничных орбиталей.

Квантовохимические расчеты (анализ граничных орбиталей). Нами проведено теоретическое исследование в приближении граничных орбиталей реакций циклоприсоединения следующих нитронов (1,3-диполей) и нитрилов (диполярфилов) (схема 5):

I. Нитроны



II. Нитрилы

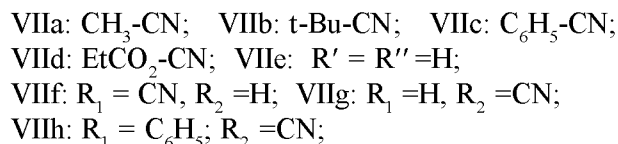
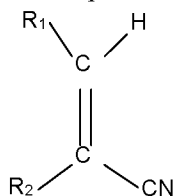


Схема 5

Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения нитронов к диполярфилам – “концертные” (не обязательно синхронные) четырехцентровые реакции, тогда согласно теории граничных орбиталей для этих реакций наиболее предпочтительными центрами взаимодействия являются положения с наибольшими плотностями (коэффициентами) ВЗМО одного реагента и НСМО другого реагента [19].

Рассчитанные энергии и коэффициенты граничных орбиталей рассмотренных нитрилов и нитронов представлены в табл. 1, 2.

Присоединение к нитронам нитрилов (VIIa, VIIb, VIIc, VIId), не сопряженных с двойной углерод-углеродной связью, возможно двумя способами с образованием двух региоизомеров (схема 6): производных 1,2,4- и 1,2,5-оксадиазолинов (продуктов присоединения по C=N-связи; соответственно IX и X).

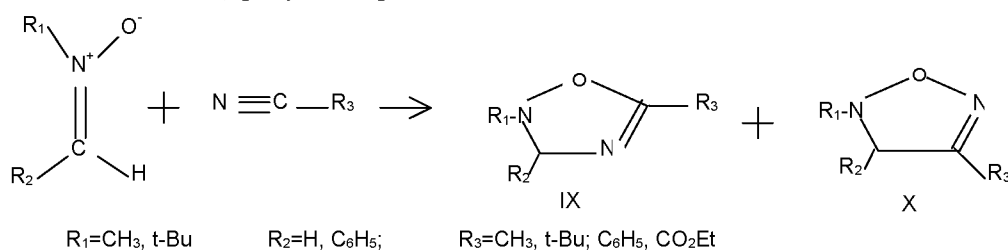


Схема 6

При взаимодействии нитронов с нитрилами (VIIIe, VIIIf, VIIIg, VIIIh), сопряженными с двойными углерод-углеродными связями, возможно образование четырех региоизомеров (схема 7): продуктов присоединения по C=C-связи XIII и XIV (соответственно 5- и 4-цианозамещенных изоксазолидинов) и продуктов присоединения по C=N-связи XI и XII (соответственно Δ^4 -1,2,4- и Δ^5 -1,2,5-оксадиазолинов).

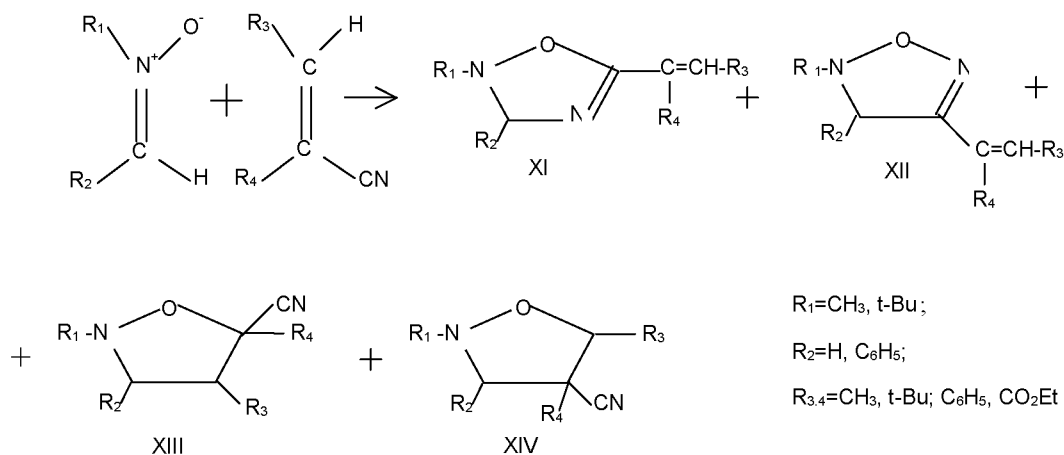


Схема 7

Реакции циклоприсоединения нитронов относятся к процессам II типа [20], в которых оба взаимодействия ВЗМО (нитрон) – НСМО (диполяррофил) и ВЗМО (диполяррофил) – НСМО (нитрон) могут вносить вклад в стабилизацию переходного состояния.

Сравнение энергий граничных орбиталей рассмотренных нами нитронов и нитрилов показало, что во всех возможных реакциях их циклоприсоединения (24 варианта) наиболее благоприятны взаимодействия между ВЗМО (нитрон) и НСМО (нитрил), так как разница в их энергиях меньше, чем для другой пары граничных орбиталей (см. табл.1,2 и схему 8). Следует отметить, что в случае циклоприсоединения нитронов к электронообогатенным диполяррофилам наиболее благоприятным является взаимодействие ВЗМО (диполяррофил) – НСМО (нитрон) [15].

Таблица 1. Энергии и коэффициенты ВЗМО и НСМО нитронов*

Соединение	E _{ВЗМО/НСМО}	IP**	N	O	C
VIa	-8,981	8,98	-0,221	0,707	-0,668
	0,278		0,597	-0,417	-0,654
VIb	-8,616	8,62	0,231	-0,588	0,543
	-0,183		0,438	-0,325	-0,405
VIc	-8,446	8,45	0,240	-0,575	-0,534
	-0,130		0,432	0,321	-0,373

* В верхней строке параметры ВЗМО, в нижней - НСМО.

** Потенциал ионизации, eV.

Согласно анализу ВЗМО нитронов атомам кислорода и углерода соответствуют орбитали с наибольшими коэффициентами, при этом коэффициенты орбиталей атомов кислорода выше (0,707 и -0,666; -0,588 и 0,543; -0,575 и -0,534 соответственно для атомов O и C нитронов VIa, VIb и VIc) (схема 8).

Анализ НСМО нитрилов показал следующее. Для несопряженных нитрилов (VIIa, VIIb) наибольшие коэффициенты НСМО соответствуют орбиталям атомов азота и углерода нитрильной группы; при этом коэффициенты орбиталей атомов углерода выше (хотя и незначительно) - 0,650 и -0,666; -0,652 и 0,677 соответственно для атомов N и C нитрилов VIIa и VIIb. Следовательно взаимодействие ВЗМО нитронов

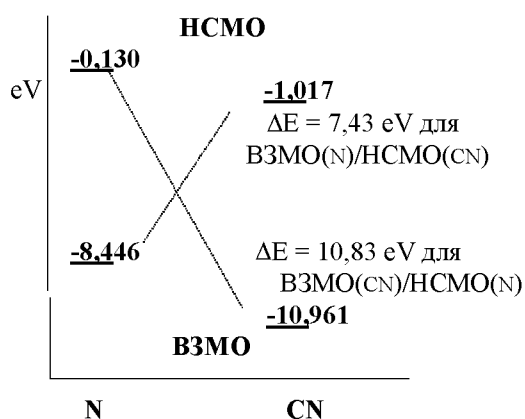


Схема 8. Взаимодействия граничных орбиталей в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения нитрона VI к (N) к нитрилу VII f (CN)

с НСМО нитрилов VIIa и VIIb, т.е. перекрывание орбиталей с наибольшими (и сопоставимыми) коэффициентами, а именно атомов азота и углерода нитрилов соответственно с атомами углерода и кислорода нитронов, ведет к образованию 1,2,4-оксадиазолинового цикла.

Однако для замещенных нитрилов, в молекулах которых имеются другие ненасыщенные связи, положение не столь простое. Для нитрилов (VIIc, VIId), сопряженных с заместителями, имеющими ненасыщенные связи, которые не могут вступать в реакции циклоприсоединения с нитрилами (например, C_6H_5 , CO_2Et), анализ только ВЗМО и НСМО не позволяет предсказать региоселективность циклоприсоединения, так как в граничные орбитали этих соединений вносят основной вклад орбитали не атомов азота и углерода нитрильной группы, а атомов других ненасыщенных групп. В этих

случаях необходимо рассмотреть более низколежащие занятые и соответственно более высоколежащие свободные молекулярные орбитали, соответствующие π -связям $C\equiv N$ -групп (в табл.2 энергии и коэффициенты этих орбиталей указаны в скобках).

Таблица 2. Энергии и коэффициенты ВЗМО и НСМО нитрилов*

Соединение	$E_{\text{ВЗМО/НСМО}}$	N	C1	C2	C3
VIII a	-12,785	-0,342	-0,288	0,163	
	1,592	0,652	-0,666	-0,190	
VIII b	-12,399	-0,497	0,389	-0,434	
	1,740	-0,652	0,677	0,160	
VIII c	-9,814	-0,268	-0,101	0,572	
	(-12,660)	(-0,435)	(0,362)	(0,197)	
	-0,514	-0,262	0,169	0,528	
	(1,764)	(0,422)	(-0,438)	(0,081)	
VIII d	-12,153	0,042	0,028	-0,083	0,436**
	(-13,582)	(-0,566)	(-0,505)	(0,229)	(0,394)
	-0,253	-0,438	0,332	0,636	-0,490
	(1,796)	(0,544)	(-0,634)	(0,156)	(-0,256)
VIII e	-10,614	-0,359	-0,176	0,648	0,649
	(-13,877)	(-0,639)	(-0,664)	(-0,336)	(-0,198)
	0,023	-0,351	0,255	0,572	-0,696
	(2,369)	(-0,583)	(0,681)	(-0,375)	(0,236)
VIII f	-10,961	-0,328	-0,161	0,606	0,606
	(-13,995)	(-0,498)	(0,491)	(0,100)	(-0,101)
	-1,017	-0,308	0,189	0,608	0,608
	(1,604)	(0,472)	(-0,515)	(0,119)	(0,118)
VIII g	-10,988	-0,322	-0,158	0,610	0,609
	(-13,487)	(-0,515)	(-0,484)		
	-0,894	0,265	-0,165	-0,531	0,724
	(1,476)	(-0,484)	(0,515)		
VIII h	-9,808	0,122	0,039	-0,288	-0,183
	(-13,515)	(-0,505)	(-0,473)		
	-1,027	-0,228	0,132	0,485	-0,619
	(1,597)	(0,492)	(-0,527)		

* См. сноску к табл. 1.

** Коэффициенты орбиталей атома кислорода карбонильной группы.

Действительно, сравнение коэффициентов орбиталей атомов С и N нитрильной группы, вносящих наибольший вклад в эти молекулярные орбитали, показывает, что коэффициенты атомных орбиталей углерода выше, чем азота, т.е. наиболее благоприятными будут взаимодействия орбиталей атомов углерода и азота (С≡N-группы) нитрилов VIc, VIId (так же как и нитрилов VIIa, VIIb) соответственно с орбиталями атомов кислорода и углерода нитронов с образованием 1,2,4-оксадиазолинов (а не 1,2,5-оксадиазолинов), что согласуется с экспериментально полученными выводами [15].

Для акрилонитрила – моонитрила (VIIe), сопряженного с двойной углерод-углеродной связью, наибольшие коэффициенты НСМО ($E=0,023$ eV) относятся к орбиталям атомов углерода С=С-связи; низлежащая свободная молекулярная орбиталь с основным вкладом орбиталей атомов С и N нитрильной группы лежит значительно выше ($E=2,369$ eV). Следовательно, присоединение акрилонитрила к нитрону будет происходить по двойной углерод-углеродной связи с образованием цианозамещенных изоксазолидинов (продуктов IV и V), что согласуется с экспериментальными данными [12].

Анализ НСМО динитрилов (VIIf, VIIfg, VIIfh), сопряженных с двойной углерод-углеродной связью, показал, что присоединение к нитрону как вицинального, так и геминального динитрилов по двойной С=С связи является более благоприятным (чем по нитрильной), так как орбитали атомов углерода этой группы вносят наибольшие вклады в НСМО, а энергетические щели между ВЗМО нитронов и нижними свободными молекулярными орбиталями этих нитрилов с наибольшими коэффициентами, соответствующими орбиталям атомов углерода и азота С≡N-групп, больше, чем между ВЗМО нитронов и НСМО динитрилов на ~ 2,5 eV. Эти результаты согласуются с экспериментальными данными [16] для фумаронитрила (незамещенного вицинального динитрила, сопряженного с С=С-связью), присоединение которого к *N-трет*-бутил-С-фенилнитрону происходило главным образом по С=С-связи с образованием *цис*-(51%) и *транс*-5-цианозамещенных изоксазолидинов (16%); при этом до 16% присоединение происходило по С≡N-связи с образованием 1,2,4-оксадиазолина. Однако на основе анализа граничных орбиталей (особенно учитывая то, что энергии и коэффициенты граничных орбиталей вицинального и геминального динитрилов мало отличаются) невозможно дать рациональное объяснение, почему присоединение к нитрону геминального динитрила, сопряженного с С=С-связью (фенильного производного), наблюдаемое автором [17], происходило по нитрильной группе. На наш взгляд, это связано с тем, что в региоселективном присоединении (по С=С- или С≡N-связям) динитрилов, сопряженных с двойной углерод-углеродной связью, к нитронам большую роль играют стерические факторы и при наличии объемных заместителей в обоих реагентах (нитроне и динитриле) присоединение будет происходить в основном по нитрильной группе с образованием 1,2,4-оксадиазолинов.

Таким образом, согласно данным ТСХ, элементного анализа, ИК-спектроскопии в наших экспериментах 1,3-циклоприсоединение ненасыщенных нитрилов к гликозил-нитронам реализуется через тройную CN-связь с образованием 1,2,4-оксадиазолинов.

Теоретическое исследование в приближении граничных орбиталей реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения нитрилов к нитронам показало, что присоединение по нитрильной группе должно приводить к образованию исключительно 1,2,4-оксадиазолинов, что является рациональным объяснением экспериментальных данных. Однако следует отметить, что приближение граничных орбиталей хорошо работает для несопряженных нитрилов, ВЗМО и НСМО которых значительно отделены по энергии от остальных орбиталей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов для синтеза использованы оксим диацетонманнофуранозы, который ранее нами синтезирован из D-маннозы, а также бензальдегид (перегнан под вакуумом), *n*-нитробензальдегид, *n*-толуолсульфокислота, б/в MgSO₄ марки х. ч. Контроль за ходом реакции осуществляли ТСХ на пластинках Silufol UV-254, в системе растворителей бутилацетат : гексан, А:1:1, В: 1:3. Растворители высушены и перегнаны перед использованием (хлороформ, толуол над гидридом кальция). Температуры плавления синтезированных веществ определяли на столике Боэциуса (GDR).

ИК-спектры поглощения полученных соединений регистрировались в области 400–4000 см⁻¹ в виде прессованных под вакуумом таблеток с KBr (1:200) на дифракционном спектрофотометре ИКС-29.

Квантовохимические расчеты с полной оптимизацией геометрии проведены в приближении полуэмпирического метода MNDO с использованием комплекса программ AMPAC.

Общая методика синтеза гликозилнитронов.

К раствору оксима диацетон-маннозы (8,1 г, 30 ммоль) в CHCl_3 (300 мл) добавляли (6,3 г, 60 ммоль) соответствующего альдегида, TsOH (20 мг), 1 г MgSO_4 , реакционную смесь перемешивали 26 ч при >20 – 25 °C, реакцию контролировали тонкослойной хроматографией в системе А. Затем отфильтровывали и отгоняли растворитель в вакууме. Получили кристаллический нитрон II

N-(2,3:5,6-ди-О-изопропилиден- α -D-маннофуранозил)-фенилметанимин-N-оксид (IIIa)

Выход: 7,27 г, 68%, $t_{\text{пл}}=182$ – 183 °C, $R_f=0,43$ (В). $[\alpha]_d^{20}=+66,8^\circ$ ($c=0,5$ CHCl_3).

ИК-спектры: 3085 сл, 3055 сл, 2958 ср, 2928 ср, 2885 ср, 1598 сл, 1581 ср, 1690 ср C=N, 1498 сл, 1453 сильн, 1441 ср, 1175 сильн $\text{N}^+\text{-O}^-$, cm^{-1} , 1378 cm^{-1} CH_3^- .

Элементный анализ: вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{NO}_6$ (363,43): C–62,80, H–6,87, N–3,85; найдено: C–63,05, H–5,98, N–4,05.

N-(2,3:5,6-ди-О-изопропилиден- α -D-маннофуранозил)-*n*-нитрофенилметанимин-N-оксид (IIIb)

Выход: 7,26 г, 4%, $t_{\text{пл}}=163$ – 164 °C, $R_f=0,46$ (В). $[\alpha]_d^{20}=+72,8^\circ$ ($c=1$ CHCl_3).

ИК-спектры: 3078 сл, 3045 сл, 2962 ср, 2932 ср, 2885 ср, 1598 сл, 1581 ср, 1710 ср C=N, 1476 сл, 1464 сильн, 1451 ср, 1155 сильн $\text{N}^+\text{-O}^-$, cm^{-1} , 1383 cm^{-1} CH_3^- .

Элементный анализ: вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8$ (408,02): C–55,88, H–5,88, N–6,86; найдено: C–56,02, H–6,22, N–6,97.

Реакции 1,3-циклоприсоединения гликозил-нитрона IIIa с *n*-нитробензилиден-этилциан-ацетатом II a (этиловый эфир 2-циано-3-(*n*-нитрофенил)пропен-2-овой кислоты).

Суспензию нитрона IIIa (1,5 г, 0,004 моль) и диполярфила IIa (2,95 г, 0,012 моль) в 15 мл толуола выдерживали 72 ч при 100 – 110 °C в запаянной ампуле. Толуол отгоняли в вакууме при >30 – 40 °C. Остаток очищали методом колоночной хроматографии (А), $R_f=0,25$.

ИК-спектры: 2238 cm^{-1} $\text{C}\equiv\text{N}$, 1660 cm^{-1} C=N, 1585 cm^{-1} C=C аром, 1500–1320 cm^{-1} NO_2 , 745 cm^{-1} .

Элементный анализ: вычислено для IV; $\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_{10}$ (609,02): C–61,09, H–5,75, N–6,89; найдено: C–62,25, H–5,91, N–7,02.

Реакции 1,3-циклоприсоединения гликозилнитрона IIIb с *n*-нитробензилиден-малоннитрилом II b.

Суспензию нитрона IIIb (1,46 г, 0,004 моль) и диполярфила IIb (2,38 г, 0,012 моль) в 15 мл толуола выдерживали 72 ч при 100 – 110 °C в запаянной ампуле. Толуол отгоняли в вакууме при >30 – 40 °C. Остаток очищали, методом колоночной хроматографии (А), $R_f=0,28$, $t_{\text{пл}}=174$ – 175 °C. ИК-спектры: 2241 cm^{-1} $\text{C}\equiv\text{N}$, 1665 cm^{-1} C=N, 1575 cm^{-1} C=C аром, 1500–1310 cm^{-1} NO_2 , 755 cm^{-1} . Элементный анализ: вычислено для IV; $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_{10}$ (607,75): C–57,26, H–4,77, N–11,52, найдено: C–57,95, H–5,02, N–11,96.

ЛИТЕРАТУРА

- Lillelund H. // Chem. Rev. 2002. V. 102, N2. P.515-554/ Liang X. // Chem. Rev. 2000. V. 100, N12. P.420-438.
- Tufariello J. // Acc. Chem. Res. 1979. N12. P.396; Padwa A., Donald N. Kline. // J.Org. Chem. 1987. V. 52. P. 3909.
- Broggini G., Zecchi G. // Synthesis. 1999. P. 905; Kanemasa S., Tsuge O. // Heterocycles, 1990. V. 30. P.195; Merino, P., Revuella, J. // Tetrahedron Assym. 2002. V.13. P.167-172.
- Dondoni A., Perrone D. // Tetrahedron. 2003. V 59. P.4261-4273.
- Goti A., Cichi S. // J. Org. Chem. 2000. P. 3633-3645.
- Cardona F. // Tetrahedron Lett. 2002. V. 44. P. 2315-2318.
- Asano N., Fleet G. // Tetrahedron Assym. 2002. V.11. P. 1645; Sweeney J. B. // Chem. Soc. Rev. 2002. V.31. P. 247.
- Haulser H., Kawakami P. // J. Carb. Chem. 2000. V.19. P. 435.
- Hugs A., Rudge A. // Nat. Prod. Rep. 1994. V. 35.
- Avalos M., Babiano R., Cabanillas A., Cintas P., Jimenes J.L., and Palacios J.C. // J.Org.Chem. 1996. V.61, N21. P. 7291-7297.
- Carda M., Partoles R., Murga J., Uriel S., Marco J.A., Domingo L.R., Zaragoza R.J., and Roper H. // J. Org. Chem. 2000. V.65. P. 7000-7009.
- Plate R., Hermkens P.H.H., Smits J.M.M., and Ottenheijm H.C.J. // J. Org.Chem. 1986. V.51. P. 309-314.
- Merino P., Anoro S., Merchan F. L. and Tejero T. // Molecules. 2000. N 5. P.132-152.
- Hermkens P.H.H., Maarseveen J.H.V., Kruse Ch.G., and Scheeren H.W. // Tetrahedron. 1988. V.44. N20. P.6491-6504.
- Padwa A., Kline D.N., Koehlet K.F., Matzinger M., Venkatramanan M.K. // J.Org.Chem. 1987. V.52. P. 3909.

16. *Plate R., Hermkens P.H.H., Smits J.M.M., Nivard R.J.F., Ottenheijm H.C.J.* // *J.Org.Chem.* 1987. V.52. P.1047-1051.

17. *George Socrates / Infrared Characteristic Group Frequences, Tables&Charts, Jonn Willey&Sons. New York, 1979. P. 4899-4907. P. 569.*

18. *Huisgen R.* // *J. Org. Chem.* 1976. V. 41. P.403.

19. *Sustman R.* // *Pure Appl. Chem.* 1974. V.40. P. 569.

Резюме

1,3-циклоқосылыстарының гликозилнитрандар мен нитрилдердің қанықпаған реакциясына тәжірибе жүргізілді.

Синтезделген қосылыстар жұқақабатты хроматографиямен, ИК-спектрмен және элементтік реакциямен идентификацияланады.

Нитрил және нитрондар қатарындағы, 1,3-диполярлы реакциясына теориялық анықтаудың тізбекті орбиталы жақындағаны дипорофилді нитрилді топтың қосылыстары 1,2,4-оксадиазолиндердің түзілуіне әкеліп соғатындығын көрсетеді.

*Институт химии и
химической технологии НАН КР,
г. Бишкек*

Поступила 19.10. 2005 г.