

Н. Г. Козлов, К. Н. Гусак, А. В. Ткачев^аТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ 6-ХИНОЛИЛАМИНА
С АРОМАТИЧЕСКИМИ АЛЬДЕГИДАМИ И ЦИКЛИЧЕСКИМИ
1,3-ДИКЕТОНАМИ

В результате трехкомпонентной конденсации 6-хинолиламина с 4-бром-, 4-метоксибензальдегидом, 1,3-циклогександионом и димедоном синтезированы 12-(4-бромфенил)- и 9,9-диметил-12-(4-метоксифенил)-8,9,10,12-тетрагидро-7Н-бензо[*b*][4,7]фенантролин-11-оны. Получены промежуточные продукты реакции – N-арилметил-6-хинолиламины, 2-арилметил-бис(1,3-циклогександионы), 3-(6-хинолиламино)-2-циклогексенон и 5,5-диметил-3-(6-хинолиламино)-2-циклогексенон.

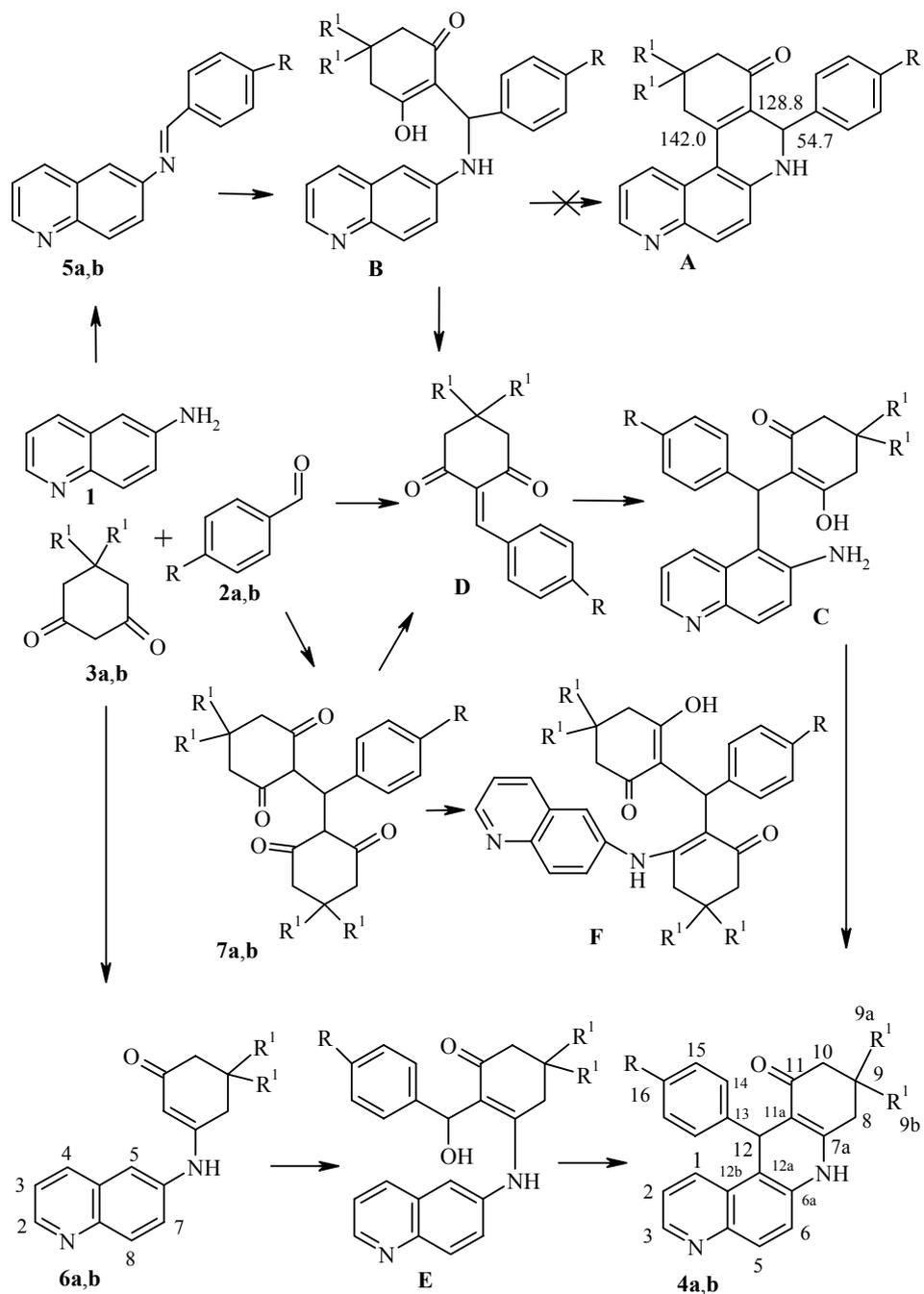
Ключевые слова: арилальдегиды, арилметил-6-хинолиламины, 2-арилметилбис(1,3-циклогександионы), 12-арил-8,9,10,12-тетрагидро-7Н-бензо[*b*][4,7]фенантролин-11-оны, димедон, 6-хинолиламин, 3-(6-хинолиламино)-2-циклогексенон, 1,3-циклогександион.

Разнообразные многокомпонентные реакции в настоящее время широко используются в синтетической органической химии, в том числе и в химии гетероциклических соединений [1, 2]. К числу таких реакций относится трехкомпонентная конденсация ароматических аминов с альдегидами и СН-кислотами, лежащая в основе разрабатываемой нами новой методологии синтеза поликонденсированных азотсодержащих гетероциклов аза- и диазафенантронового ряда [3–6], перспективных в качестве светочувствительных материалов, люминофоров, биоактивных субстанций широкого спектра действия [7–9].

В настоящей работе с целью получения новых производных 4,7-фенантролина нами изучена конденсация 6-хинолиламина **1** с замещенными бензальдегидами **2a,b** и циклическими β-дикетонами – 1,3-циклогександионом **3a** и 5,5-диметил-1,3-циклогександионом (димедоном) **3b**.

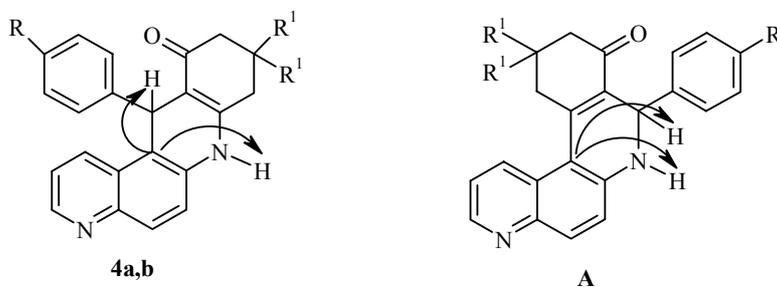
Реакцию осуществляли при нагревании смеси эквимольных количеств реагентов в *n*-бутиловом спирте. Благодаря высокой реакционной способности β-дикарбонильного соединения взаимодействие его с амином и альдегидом в спиртовой среде протекает в отсутствие катализатора, роль которого выполняет протон диссоциированной енольной формы β-дикетона. На основании предыдущих исследований [4, 5] мы предполагали, что конечными продуктами каскадной гетероциклизации будут 8-арил-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[*a*][4,7]фенантролин-11-оны **A**, образующиеся при взаимодействии 6-хинолиламина **1** с арилальдегидом с выделением основания Шиффа **5a,b**, присоединения молекулы 1,3-дикетона к связи C=N азометина и циклоконденсации полученного 2-[(арил)(6-хинолиламино)]метил-1,3-циклогександиона **B**. Однако на основании данных

спектров ЯМР (таблица) мы установили, что в результате реакции селективно образуются структуры, изомерные **A**: 12-арил-8,9,10,12-тетрагидро-7Н-бензо[*b*][4,7]фенантролин-11-оны **4a,b**.



2, 4, 5, 7 a R = Br, b R = OMe; 3, 4, 6, 7 a R¹ = H, b R¹ = Me

Детальный анализ спектров ЯМР продуктов реакции **4a** и **4b** показывает, что они принадлежат к одному и тому же структурному типу. Сопоставление рассчитанных по аддитивным схемам и полученных экспериментально значений химических сдвигов ядер углерода показывает, что в случае структуры **A** невозможно объяснить появление сигналов 107.8 (107.25) и 35.07 (34.71) м. д., в то время как для структуры **4a** или **4b** такие сдвиги имеют атомы С-11а и С-12 соответственно. Напротив, в случае структуры **A** должны были появиться другие сигналы (см. схему реакции), которых на самом деле в спектре не обнаруживается. Анализ КССВ Н–Н и С–Н позволяет легко обнаружить сигнал атома С-12а (в спектре соединения **4a** – 115.69, соединения **4b** – 116.82), для которого в спектре С–Н-корреляции на дальних КССВ обнаруживаются кросс-пики с атомами водорода с δ 5.83, 5.74 (метиновый протон) и 9.74, 9.79 м. д. (аминный протон). Такие кросс-пики можно объяснить геминальным и вицинальным взаимодействием в структуре **4a,b**. В случае альтернативной структуры **A** взаимодействия с метиновым протоном быть не должно:



Строение соединений **4a,b** подтверждено также данными ИК и масс-спектров. В ИК спектрах имеются характеристические полосы валентных колебаний групп NH и CO при 3290–3195 и 1625–1580 см^{-1} . Валентные колебания алкильных групп и циклоалифатических связей СН проявляются в области 2960–2870, связей СН ароматических колец при 3060–3030 см^{-1} . В ИК спектре соединения **4b** присутствует полоса фрагмента С–О–С при 1230 см^{-1} .

В масс-спектрах бензофенантролинонов **4a,b** имеются пики молекулярных ионов $[M]^+$ ($I_{\text{отн}}$, 14–18%). Наиболее интенсивным (100%) в спектрах является пик иона $[M-C_6H_4R]^+$ (m/z 249 для соединения **4a** и 277 для соединения **4b**). В спектрах присутствует также достаточно интенсивный (25–28%) пик иона с m/z 193, соответствующий элиминированию ионом $[M-C_6H_4R]^+$ фрагмента CH_2CH_2CO для соединения **4a** и $(CH_3)_2CHCH_2CO$ для диметильного производного **4b**.

Образование продуктов бензо[*b*]аннелирования **4a,b** можно рассматривать как результат гетероциклизации енаминогидроксикетона **C**, выделяющегося вследствие гидраминного расщепления аминодикетона **B** на 6-хинолиламин и 2-арилметил-1,3-циклогександион **D** и присоединения последнего к 6-хинолиламину по атому углерода с наибольшей электронной плотностью, находящемуся в положении 5 хинолинового ядра [10].

Корреляция спектров ЯМР ^{13}C и ^1H соединений 4a,b

Соединение	δC_i м. д.	*	$^n J_{C-H}$, Гц	δH_i , м. д. (J_{H-H_j} , Гц)	δH_j , м. д., для $^{2,3} J_{C-H_j}$ **	Отнесение
1	2	3	4	5	6	7
4a	193.63	с	—***	—		11
	152.54	с	—***	—		7a
	147.58	д	178.3, 7.4, 3.4	8.66 (1H, д. д, $J = 4.1$, $J = 1.5$)	8.36	3
	146.38	с	3×6.7	—	5.83	13
	145.48	с	12.2, 9.8, 5.3	—		4
	134.48	с	9.8, 5.0	—		6a
	130.87	д	168.4, 5.7	7.32 (2H, д, $J = 8.5$)		15
	130.53	д	161.9, 6.0	8.30 (1H, д. д. д, $J = 8.6$, $J = 1.5$, $J = 0.9$)		1
	129.79	д	162.7, 7.2, 4.6	7.17 (2H, д, $J = 8.5$)	5.83	16
	129.20	д	164.3	7.89 (1H, д, $J = 9.0$)	5.74	5
	126.34	с	—***	—		12b
	121.75	д	164.6, 8.9	7.38 (1H, д. д, $J = 8.6$, $J = 4.1$)		2
	120.40	д	162.7	7.55 (1H, д, $J = 9.0$)		6

4b

118.76	c	2 × 11.0, 2 × 3.1	—		16
115.69	c	—***	—	5.83	12a
107.80	c	—***	—	5.83	11a
36.62	т	2 × 129.6***	2.20–2.31 (2H, м)		10
35.07	д	133.2, 2 × 3.6	5.83 (1H, c)	0.85, 1.02	12
26.73	т	2 × 127.9***	2.64 (2H, д, д, $J = 7.0$, $J = 4.3$)		8
20.79	т	2 × 128.6***	1.77 (2H, м) 9.74 (1H, c)		9 NH
193.35	c	2 × 5.5	—	2.03, 2.20	11
157.12	c	—***	—	3.60	16
150.35	c	3 × 6.7***	—	2.40, 2.55, 5.74	7a
147.51	д	178.3, 7.7, 3.4	8.65 (1H, д, д, $J = 4.0$, $J = 1.4$)	8.36	3
145.52	c	12.2, 9.8, 6.0	—		4
139.34	c	3 × 6.7	—	5.74	13
134.42	c	9.4, 4.1	—	5.74, 7.87	6a
130.76	д	162.2, 6.0	8.36 (1H, д, д, д, $J = 8.5$, $J = 4.2$, $J = 1.4$)		1
128.87	д	163.6	7.87 (1H, д, $J = 9.1$)		5
128.51	д	157.2, 7.4, 4.6	7.15 (2H, д, $J = 8.5$)	5.74	14

Окончание таблицы

1	2	3	4	5	6	7
	126.50	с	—***	—	5.74	12b
	121.65	д	164.3, 9.1	7.38 (1H, д, д, $J = 8.5$, $J = 4.2$)		2
	120.46	д	160.5	7.54 (1H, д, $J = 9.1$)		6
	116.82	с	3×4.8 ***	—	5.74, 9.79	12a
	113.29	д	158.8, 5.0	6.68 (2H, д, $J = 8.5$)		15
	107.25	с	—***	—	5.74, 2.40, 2.55, 9.79	11a
	54.78	к	3×144.0	3.60 (3H, с)		CH ₃ O—
	50.32	т	2×127.9 ***	2.22 (1H, д, $J = 16.1$); 2.03 (1H, д, $J = 16.1$)	0.85, 1.02	10
	40.09	т	2×131.0 ***	2.55 (1H, д, $J = 16.6$); 2.40 (1H, д, $J = 16.6$)	0.85, 1.02	8
	34.71	д	132.7, 2×3.8	5.74 (1H, с)		12
	32.14	с	6×3.8 ***	—	0.85, 1.02, 2.03, 2.22, 2.40, 2.55	9
	29.16	к	3×126.2 ***	1.02 (3H, с)	0.85	9a
	26.37	к	3×125.5 ***	0.85 (3H, с) 9.79 (3H, с)	1.02, 2.22, 2.55	9b NH

* Мультиплетность сигналов в спектрах с внезонансным облучением протонов.

** По данным спектра гетероядерной корреляции ¹³C–¹H на дальних КССВ.

*** Присутствует ряд небольших по значению КССВ.

В трехкомпонентной смеси реагентов 2-арилметилден-1,3-циклогександион **D** может непосредственно образовываться из арилальдегида **2a,b** и циклогександиона **3a,b** и далее взаимодействовать с 6-хинолиламином **1** по описанному выше механизму.

Кроме того, возможно первоначальное взаимодействие 6-хинолиламина **1** с 1,3-циклогександионом **3a,b** с выделением 3-(6-хинолиламино)-2-циклогексенона **6a,b**. Далее альдегид **2a,b** присоединяется к двойной связи циклогексенового фрагмента енаминокетона **6a,b**. Образовавшийся интермедиат **E** является замещенным бензиловым спиртом и способен конденсироваться с молекулой ароматического соединения, аналогично тому как это имеет место в случае катализируемого кислотой взаимодействия аренов с альдегидами [11]. Конденсация аминоспирта **E** осуществляется за счет ароматической части собственной молекулы и протекает по электрононасыщенному положению 5 хинолинового ядра с выделением продуктов **4a,b**.

Для выявления возможных стадий процесса формирования бензофенантролинового цикла мы провели последовательное взаимодействие каждого реагента трехкомпонентной смеси с двумя другими составляющими. Конденсацией 6-хинолиламина **1** с *para*-бром- и *para*-метоксибензальдегидами **2a,b** в алифатическом спирте синтезированы и выделены в индивидуальном виде арилметилден-6-хинолиламины **5a,b**. При нагревании с 1,3-циклогександионом **3a** или димедоном **3b** в *n*-бутиловом спирте азометины **5a,b** гладко образуют целевые соединения, соответственно, **4a,b**.

При кипячении 6-хинолиламина **1** с 1,3-циклогександионом **3a** или димедоном **3b** в бутаноле образуются циклогексеноны **6a** или **6b**. Однако в свободном виде эти соединения не взаимодействуют с третьим компонентом – арилальдегидами **2a,b**.

Взаимодействие альдегидов **2a,b** с 1,3-дикетонами **3a,b** в алифатическом спирте, несмотря на использование в реакции эквимольных количеств реагентов, приводит к образованию 2-арилметилден-бис(1,3-циклогександионов) **7a,b** вместо предполагаемых 2-арилметилден-1,3-циклогександионов **D**. Образование бис-1,3-дикетонов **7a,b**, тем не менее, не является неожиданным, так как известно [12, 13], что 1,3-циклогександион и димедон применяются для количественного определения и качественной идентификации альдегидов в виде бис-1,3-дикарбонильных производных. При нагревании с 6-хинолиламином **1** в *n*-бутиловом спирте бисдикетоны **7a,b** образуют целевые бензо[*b*][4,7]фенантролины **4a,b**. Вероятно, интермедиат **F** отщепляет молекулу 1,3-циклогександиона и превращается в аминокетенол **E**, циклоконденсация которого приводит к фенантролину **4a,b**. В процессе трансформации аминокетона **F** в аминоспирт **E** предполагается гидратация исходной молекулы за счет воды, присутствующей в спиртовом растворе. В спиртово-водной среде возможно также гидролитическое расщепление бисдикетона **7a,b** с выделением 2-арилметилден-1,3-циклогександиона **D**, который далее взаимодействует с 6-хинолиламином **1** по описанной выше схеме, образуя бензо[*b*]фенантролин **4a,b**.

Поскольку все три варианта первой стадии трехкомпонентной конденсации осуществимы, и полученные интермедиаты – N-арилметилден-6-хи-

нолиламины **5a,b**, 2-арилметилен-бис(1,3-циклогександионы) **7a,b** в последующих реакциях образуют конечные продукты **4a,b**, а гетариламиноциклогексеноны **6a,b** могут участвовать в процессе образования фенантролинов **4a,b in situ**, нельзя сделать однозначный выбор в пользу одного из трех направлений реакции. Однако независимо от порядка взаимодействия реагентов трехкомпонентной смеси, конденсация 6-хинолиламина с ароматическими альдегидами и циклическими 1,3-дикетонами, протекающая в одном реакторе, обеспечивает высокий выход селективно образующихся целевых продуктов, что дает основание рассматривать данную реакцию как высокоэффективный способ получения труднодоступных аннелированных производных 4,7-фенантролина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре Bruker DRX-500 (500 и 125 МГц соответственно) в ДМСО- d_6 [$c = 30$ мг/мл] для соединений **4a,b** и **6a,b**, внутренний стандарт сигнал растворителя ДМСО- d_6 ($\delta_{\text{C}} 39.50$, $\delta_{\text{H}} 2.50$ м. д.) и хлороформе- d (для соединений **7a,b**, внутренний стандарт ТМС).

Отнесение сигналов выполнено с использованием спектров ЯМР ^{13}C , записанных в режиме J -модуляции (шумовая развязка от протонов, противоположная фаза для сигналов атомов с четным и нечетным числом присоединенных протонов с настройкой на константу $J = 135$ Гц) и в режиме монорезонанса, а также двумерных спектров: 1) гомоядерной ^1H - ^1H корреляции; 2) гетероядерной корреляции ^{13}C - ^1H на прямых КССВ ($J = 135$ Гц), 3) гетероядерной корреляции ^{13}C - ^1H на дальних КССВ ($J = 10$ Гц).

ИК спектры сняты на Фурье-спектрометре Nicolet Protégé-460. Масс-спектры записаны на приборе Finnigan MAT Incos 50, энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Температуры плавления соединений определены на блоке Кофлера.

N-Арилметилен-6-хинолиламины 5a,b синтезированы по методике [14].

12-(*n*-Бромфенил)- и 9,9-диметил-12-(*n*-метоксифенил)-8,9,10,12-тетрагидро-7Н-бензо[*b*][4,7]фенантролин-11-оны (4a,b). Раствор 1.44 г (10 ммоль) амина **1**, 10 ммоль соответствующего альдегида **2a** или **2b** и 10 ммоль 1,3-циклогександиона **3a** (для соединения **4a**) или димедона **3b** (для соединения **4b**) в 30 мл *n*-бутанола кипятят 3 ч. Выпавший осадок продукта реакции отфильтровывают, кристаллизуют из смеси этанол–бензол, 3:1.

Соединение 4a. Выход 84%, т. пл. 335–336 °С. Найдено, %: С 65.09; Н 4.27; Вр 19.52; N 6.59. $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{BrN}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 65.19; Н 4.20; Вр 19.75; N 6.91.

Соединение 4b. Выход 79%, т. пл. 312–313 °С. Найдено, %: С 77.94; Н 6.07; N 7.18. $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 78.13; Н 6.25; N 7.29.

Конденсация N-арилметилен-6-хинолиламинов 5a,b с 1,3-дикетонами 3a,b. Раствор 5 ммоль азометина **5a** или **5b**, 5 ммоль 1,3-циклогександиона **3a** (для соединения **5a**) или димедона **3b** (для соединения **5b**) в 20 мл *n*-бутанола кипятят 2.5 ч. Продукты реакции – 4,7-фенантролины **4a,b** выделяют, как описано выше. Выход соединения **4a** 83%, соединения **4b** 80%.

3-(6-Хинолиламино)- и 5,5-диметил-3-(6-хинолиламино)-2-циклогексеноны (6a,b). Раствор 1.44 г (10 ммоль) 6-хинолиламина **1**, 10 ммоль 1,3-циклогександиона **3a** или димедона **3b** в 20 мл 1-бутанола или этанола кипятят 2 ч. После окончания реакции растворитель выпаривают, смолистый остаток обрабатывают эфиром при растирании стеклянной палочкой. Выпавший осадок соединения **6b** отфильтровывают, кристаллизуют из смеси этанол–бензол, 1:1. В случае некристаллизующегося соединения **6a** эфир декантируют, остаток высушивают на воздухе.

Соединение 6a. Выход 70%, мазеобразное вещество. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.98 (2H, м, CH_2); 2.28 (2H, м, CH_2); 2.62 (2H, м, CH_2); 5.49 (1H, с, $\text{CH}=\text{}$); 7.42 (1H, д, д, $^3J = 8.1$, $^4J = 4.0$, Н-3); 7.56 (1H, д, $^3J = 8.1$, Н-4); 7.70 (1H, с, Н-5); 7.97 (1H, д, $^3J = 8.8$, Н-7); 8.30 (1H, д, $^3J = 8.8$, Н-8); 8.76 (1H, д, $^3J = 4.0$, Н-2); 9.10 (1H, с, NH). Найдено, %: С 75.49; Н 5.71; N 11.57. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 75.63; Н 5.88; N 11.76.

Соединение 6b. Выход 78%, т. пл. 211–212 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.08 (6H, с, 2CH_3); 2.10 (2H, с, CH_2); 2.45 (2H, с, CH_2); 3.32 (3H, с, OCH_3); 5.58 (1H, с, $\text{CH}=\text{}$); 7.49 (1H, д, д, $^3J = 8.5$, $^4J = 4.1$, Н-3); 7.60 (1H, д, $^3J = 8.4$, Н-4); 7.73 (1H, с, Н-5); 8.00 (1H, д,

$^3J = 8.9$, Н-7); 8.34 (1Н, д, $^3J = 8.9$, Н-8); 8.80 (1Н, д, $^3J = 4.6$, Н-2); 9.09 (1Н, с, NH).
Найдено, %: С 76.51; Н 6.62; N 10.33. С₁₇H₁₈N₂O. Вычислено, %: С 76.69; Н 6.77; N 10.53.

2-(*n*-Бромфенил)метилен-бис(1,3-циклогександион) (7a) и **2-(*n*-метоксифенил)метилен-бис(5,5-диметил-1,3-циклогександион) (7b)**. Раствор 10 ммоль альдегида **2a** или **2b**, 10 ммоль 1,3-циклогександиона **3a** (для соединения **7a**) или димедона **3b** (для соединения **7b**) в 20 мл 1-бутанола (или этанола) кипятят 0.5 ч. Выделившийся после охлаждения осадок продукта реакции перекристаллизовывают из этанола.

Соединение 7a. Выход 90%, т. пл. 240–241 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.0 (4Н, м, CH₂); 2.28 (4Н, м, CH₂); 2.57 (4Н, м, CH₂); 4.88 (1Н, с, CH); 7.02 (2Н, д, $^3J = 7.4$, Н аром.); 7.28 (2Н, д, $^3J = 7.4$, Н аром.); 11.90 (2Н, уш. с, OH).

Соединение 7b. Выход 94%, т. пл. 221–222 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.15 (6Н, с, CH₃); 1.26 (6Н, с, CH₃); 2.40 (8Н, м, CH₂); 3.78 (3Н, с, OCH₃); 5.48 (1Н, с, CH); 6.75 (2Н, д, $^3J = 7.1$, Н аром.); 6.97 (2Н, д, $^3J = 7.1$, Н аром.); 11.88 (2Н, уш. с, OH).

Конденсация 2-арилметилен-бис(1,3-циклогександионов) 7a,b с 6-хинолиламином (1). Раствор 5 ммоль бисдикетона **7a** или **7b**, 5 ммоль амина **1** в 20 мл бутанола кипят 2 ч. Продукты реакции **4a,b** выделяют, как описано выше. Выход соединения **4a** 77%, фенантролина **4b** 80%.

Работа выполнена при поддержке Белорусско-российского фонда фундаментальных исследований (грант Х04Р-017).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. L. Ghosez, E. Jnoff, P. Bayard, F. Sainte, R. Beaudegnies, *Tetrahedron*, **55**, 3387 (1999).
2. S. Azoulay, N. Monteiro, G. Balme, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 9311 (2002).
3. Н. С. Козлов, К. Н. Гусак, *ДАН*, **314**, 1419 (1990).
4. Н. Г. Козлов, Л. А. Попова, Л. С. Якубович, *ЖОрХ*, **36**, 1716 (2000).
5. Н. Г. Козлов, Л. И. Басалаева, *ЖОХ*, **71**, 279 (2001).
6. Н. Г. Козлов, Л. И. Басалаева, С. И. Фирганг, А. С. Шашков, *ЖОрХ*, **40**, 549 (2004).
7. Н. С. Козлов, К. Н. Гусак, В. А. Сержанина, Л. Ф. Гладченко, Н. А. Крот, *ХТС*, 1651 (1987). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **23**, 1329 (1987)].
8. J. G. Cannon, C. Suarez-Gutierrez, T. Lee, J. P. Long, B. Costall, D. H. Fortune, R. J. Naylor, *J. Med. Chem.*, **22**, 341 (1979).
9. T. A. Vicsak, L. R. Rann, A. Reiter, T. Chase, *Arch. Biochem. Biophys.*, **216**, 605 (1982).
10. Б. Ф. Маличенко, *Молекулярные диаграммы органических соединений*, Наукова думка, Киев, 1982, с. 57.
11. Г. Беккер, В. Бергер, Г. Домшке, Э. Фангхенель, Ю. Фауст, *Органикум*, Мир, Москва, 1979, т. 1, с. 433.
12. H. Stetter, *Angew. Chem.*, **67**, 784 (1955).
13. E. C. Horning, H. G. Horning, *J. Org. Chem.*, **11**, 95 (1946).
14. К. Н. Гусак, А. Б. Терешко, Н. Г. Козлов, *ЖОХ*, **70**, 320 (1999).

*Институт физико-органической химии
НАН Беларуси, Минск 220072
e-mail: loc@ifoch.bas-net.by*

Поступило 28.01.2005

^a*Новосибирский институт органической химии
им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск 630090
e-mail: atkachev@nioch.nsc.ru*