**Салахутдинов, Нариман Фаридович.**

## Реакционная способность терпеноидов и их аналогов в "организованной среде" : автореферат дис. ... доктора химических наук : 02.00.03 / Новосиб. ин-т орган. химии. - Новосибирск, 1998. - 82 с.

## Оглавление диссертациидоктор химических наук в форме науч. докл. Салахутдинов, Нариман Фаридович

Актуальность исследования

Одним из бурно развивающихся в последнее время методов воздействия на реакционную способность химических соединений является использование "организованной среды" при проведении реакций. "Организованная среда" может быть создана либо путем адсорбции субстрата на поверхности или порах твердого катализатора (в этом случае реакция имеет гетерогенный характер), либо путем комплексообразования субстрата с образованием растворимых комплексов типа "гость-хозяин" (в этомслучае реакция является гомогенной), л Этот подход позволяет путем создания пространственных затруднений в

1 определенных частях молекулы или придания молекуле конформационной жесткости резко изменить селективность процесса и в случае молекул с многовариантной реакционной способностью направить реакцию по ранее ) неизвестному пути. .—- - —

Если работы но реакциям ароматических соединений в "организованной среде" достаточно давно и интенсивно развиваются то изучение реакционной способности терпеноидов в этих условиях находится в начальной стадии. Однако можно смело прогнозировать резкое увеличение количества работ в этом направлении, учитывая, с одной стороны, стремление исследователей расширять круг Вовлекаемых в эти реакции субстратов и, с другой стороны, многообещающие перспективы использования терпеноидов (возобновляемого растительного сырья), которые благодаря их полифункциональиости и конформационной гибкости могут подвергаться новым, необычным превращениям. цель работы

Целью работы является систематическое изучение новых внутри- н межмолекулярных реакций терпенов и их аналогов в "организованной среде установление закономерностей и рассмотрение возможных механизмов протекающих при это\*, процессов, изучение влияния функциональных групп, изомерии и гомологии на ход катализируемых кристаллическими алюмосиликатами реакций. Изучение реакционной способности терпеноидов в этих условиях позволяет расширить синтетические возможности этих соединений, разработать простые методы получения сложных полигетероциклических систем из доступного сырья, провести сравнительный анализ поведения этих конформационно-гибких соединений в "свободном" и "закрепленном" состояниях.

Целью исследования является также накопление экспериментальных данных, которые позволяют начать работу по обобщению и классификации полученного материала, что, в свою очередь, дает возможность обнаружить корреляции типа "структура-свойство" в этой новой области органической химии.

Научная новизна

В результате изучения изомеризации некоторых диенонов и нитрилов на цеолитах различных типов было выяснено, что в этих условиях они могут подвергаться внутримолекулярным скелетным перегруппировкам, сходными с превращениями этих же веществ в суперкислых средах (условия "прямого наблюдения" катионов), что свидетельствует в пользу карбокатионного механизма превращений изучаемых соединений на цеолитах. На ход реакции влияют: 1) строение исходного субстрата; 2) тип цеолита; 3) способ нанесения субстрата на цеолит.

Изучение фотохимической изомеризации терпеноидов и их комплексов с циклодекстринами показало, что облучение растворов терпеноидов приводит лишь к транс, ^ыоизомеризациям по двойным связям. Облучение комплексов этих же терпеноидов приводит к протеканию реакций по совершенно иным, Holderich W., Hesse М., Nauman F. Angew. Chem. Im. Ed. Engl. 1988. Vol. 27. P. неизвестным ранее путям: образованию, в зависимости от строения субстрата, трех-, четырех- или пятичленных карбоциклов.

Изучение взаимодействия терпеноидов с различными альдегидами привело к обнаружению целого каскада новых реакций, в результате которых из / достаточно простых исходных соединений образуются сложные / полигетероциклические продукты, многие из которых обладают неизвестными ранее остовами и потенциальной биологической активностью.

Обнаружены новые реакции олефинов с а,($-ненасыщенными / карбонильными соединениями на цсолитных катализаторах, приводящие к I продуктам либо редко встречающихся процессов [ЗС+2С]- или [2С+2С]- I карбоциклизаций, либо "псевдоенового" синтеза, а в реакции с формальдегидом ! - к продуктам скелетных перегруппировок - трициклическим простым эфирам. |

Показано, что реакции цис- и транс-эпоктцов 3-карена и дипентена с \ альдегидами в присутствии глины асканит-бентонит приводят к образованию \ ацеталей, при гидролизе которых можно селективно получать соответствующие \ цис-дуюпы. При взаимодействии эпоксидов с альдегидами стерические факторы > играют определяющую роль в соотношении внутри- и межмолекулярных / процессов. I

Ряд необычных превращений был зафиксирован при взаимодействии камфена \ с ароматическими углеводородами, спиртами и фенолами на цеолите. П \ ЗОНИСИМОСТИ ОГ струюуры репгеитоп ВОЗМОЖНЫ получение иродукюи О-, С-алкилирования или карбоциклизации.