**Быков, Виктор Иванович.**

## Метатезис олефинов в новой стратегии синтеза феромонов и других природных соединений : диссертация ... доктора химических наук : 02.00.13. - Москва, 2003. - 348 с. : ил.

## Оглавление диссертациидоктор химических наук Быков, Виктор Иванович

ВВЕДЕНИЕ.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Синтез биологически активных природных соединений с использованием реакции метатезиса олефинов.

1.1 Краткие сведения об открытии, механизме, каталитических системах, стереохимии и типах метатезисных реакций.

1.1.2. Гетерогенные каталитические системы.

1.1.3. Гомогенные каталитические системы.

1.1.3.1 Классические гомогенные каталитические системы.

1.1.3.2 Индивидуальные карбеновые комплексы.

1.1.4. Различные типы реакций метатезиса, их стереохимия и использование для синтеза природных соединений.

1.1.4.1 Метатезис линейных олефинов.

1.1.4.2. Метатезис с замыканием цикла.

1.1.4.3. Сометатезис циклоолефинов (ЦО) и цоклооктадиена (ЦОД) с линейными олефинами.

1.1.4.3.1. Сометатезис ЦО с линейными олефинами.

1.1.4.3.2. Сометатезис ЦОД с линейными олефинами.

1.1.5. Краткие сведения о классических методах синтеза феромонов насекомых.

1.1.6 Стереохимия метатезисной полимеризации с раскрытием ЦО.

ГЛАВА 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ 64 2.1 Метатезис а-олефинов в присутствии двух- и трехкомпонентных

Мо-содержащих каталитических систем.

2.1.1 Кинетика метатезиса а-олефинов в присутствии МоСЬ/БЮг

БпМе4.

2.1.2 Метатезис а-олефинов в присутствии МоС15/8Ю2-Н81Е1з или [МезЖВД

2.1.3 Метатезис а-олефинов в присутствии МоСЬ/БЮг-ЗпМе^гЭСЦ, где Э= Се,

2.1.4 Возможный механизм дезактивации и реактивации каталитических систем МоСЬ/ЗЮг-К^Бп-ЭСЦ, где Э = Се,

2.1.5 Селективность каталитических систем и определение положения двойных связей в олефинах

2.1.6 Стереохимия метатезиса а-олефинов в присутствии двух-, трехкомпонентных и модифицированных каталитических систем.

2.1.7 Синтез компонентов феромонов насекомых на основе сометатезиса функционализированных олефинов или растительных масел с симметричными олефинами на двух- и трехкомпонентных каталитических системах.

2.2 Сометатезис циклоолефинов (ЦО) С5-С12 с а-олефинами в присутствии МоС15/8Ю2-8пМе4.

2.2.1 Сометатезис циклопентена (ЦП) с а-олефинами.

2.2.1.1 Сометатезис ЦП с гексеном-1.

2.2.1.2 Сометатезис ЦП с октеном-1.

2.2.1.3 Сометатезис ЦП с пентеном-1.

2.2.2 Сометатезис циклогексена с гексеном-1.

2.2.3 Сометатезис циклогептена (ЦТ) с гексеном -1.

2.2.4 Сометатезис циклооктена (ЦОЕ) с а-олефинами.

2.2.4.1 Сометатезис ЦОЕ с гексеном-1.

2.2.4.2 Сометатезис ЦОЕ с октеном-1.

2.2.4.3 Сометатезис ЦОЕ с бутеном-1.

2.2.5 Сометатезис циклононена (ЦН) с гексеном-1.

2.2.6 Сометатезис циклодецена (ЦД) с 1-гексеном.

2.2.7 Сометатезис циклододецена (ЦДД) с 1-октадеценом.

2.2.8 Влияние размера кольца на реакционную способность ЦО С^С-г

Сю в сометатезисе с 1-гексеном.

2.2.9 Влияние размера кольца ЦО на стереоселективность в реакции сометатезиса с а-олефинами.

2.2.10 Синтез триаконтанола -природного регулятора роста растений на основе полиенов с одной концевой связью.

2.2.11 Синтез бифункциональных соединений на основе а,со-диенов. Синтез мускона.

2.2.12 Синтез моноеновых компонентов феромонов насекомых отряда чешуекрылых с использованием в качестве промежуточных соединений 1,А-диенов- целевых продуктов сометатезиса ЦО с а-олефинами.

2.3 Сометатезис ЦОД с 1-гексеном с целью получения смеси 1,Z-5,Z

9- и 1^-5,Е-9-тетрадекатриенов необходимого стереосостава.

2.3.1 Синтез Z-7,Z-11- и Z-7JE-11-гексадекадиенилацетатов- полового феромона бабочки розового коробочного червя {Pectinophora

Gossypiella).

2.4. Сометатезис ЦОД с этиленом на двух- и трехкомпонентных каталитических системах с целью получения l,Z-5,9- и 1,Е-5,9-декатриенов необходимого стереосостава.

2.4.1 Синтез Z-изомерных половых феромонов линейного строения с использованием 1^-5,9-декатриена в качестве ключевого соединения. 255 2.4.1.1 Синтез Z-5-деценола Z-7-додеценолола Z-7-гексадеценолола и их ацетатов- компонентов половых феромонов насекомых отряда чешуекрылых.

2.4.1.2 Синтез Z-9 трикозена - компонента полового феромона комнатной мухи {Musca Domestica).

2.4.1.3 Синтез Z-7,8-3noKCH-2-Meranoio^eKaHa - полового аттрактанта непарного шелкопряда.

2.4.1.4 Синтез генэкоз-(^)-6-ен-11-она - полового феромона волнянки псевдотсуговой (Orgyia pseudotsugata).

2.4.1.5 Синтез (2+£,)-ундец-5-еновых кислот - полового феромона кожееда коллекционного (АпШгепш \erbasci).

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Синтез исходных соединений и их физико-химические характеристики.

3.1.1 Методика приготовления катализатора и определение числа актвных центров.

3.1.2 Синтез сокатализатора - тетраметилолова.

3.1.3 Синтез 2-циклононена.

3.1.4 Синтез 9-боробициклононана (9-ВВЫ).

3.1.5 Синтез этилового эфира бромуксусной кислоты.

3.2 Исследование продуктов сометатезиса ЦО с а-олефинами методом ГЖХ в сочетании с масс-спектрометрией.

3.3 Исследование исходных ЦО и полученных полиенов методом РЖ-спектроскопии.

3.4 Исследование полученных полиенов методом ЯМР-спектроскопии.

3.5 Исследование продуктов сометатезиса ЦОД с гексеном-1 и этиленом методом ГЖХ в сочетании с масс-спектрометрией.

3.6 Методики получения триаконтанола, мускона, целевых феромонов, промежуточных соединений и их физико-химические характеристики.

ВЫВОДЫ.