**Редькин, Дмитрий Валерьевич.**

## Стереоспецифичность сометатезиса циклоолефинов ряда C5-C10 cα-олефинами : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.13. - Москва, 2002. - 192 с. : ил.

## Оглавление диссертациикандидат химических наук Редькин, Дмитрий Валерьевич

ВВЕДЕНИЕ.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. Современные представления о механизме и стереохимии реакции метатезиса олефинов.

1.1 Открытие реакции метатезиса и основные этапы развития представлений о ее механизме.

1.2 Краткие сведения о каталитических системах метатезиса.

1.2.1 Гетерогенные каталитические системы.

1.2.2 Гомогенные каталитические системы.

1.2.2.1 Классические гомогенные каталитические системы.

1.2.2.2 Индивидуальные карбеновые комплексы.

1.3 Различные типы реакций метатезиса и их стереоселективность.

1.3.1 Метатезис линейных олефинов.

1.3.2 Метатезисная полимеризация циклоолефинов с раскрытием цикла (ROMP).

1.3.2.1 Стереохимические особенности ROMP циклопентена.

1.3.2.2 Стереохимические особенности ROMP циклоолефинов С7-С10-.

1.3.2.3 Сополимеризация циклоолефинов.

1.3.3 Метатезис с замыканием цикла.

1 3.4 Сометатезис циклоолефинов с линейными олефинами.

1.3.4.1 Синтез природных соединений на основе реакции сометатезиса циклоолефинов, используемой в качестве ключевой стадии.

1.3.4.1 1 Получение 1-триаконтанола с помощью классических и метатезисных подходов.

1.3.4.1.2 Синтез половых феромонов насекомых отряда чешуекрылых.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.

2.1 Сометатезис циклопентена с а-олефинами.

2.1.1 Сометатезис циклопентена с 1-гексеном.

2.1.1.1 Зависимость селективности и стереоселективности сометатезиса циклопентена с 1-гексеном от конверсии.

2.1.1.2 Влияние температуры реакции на селективность и стереоселективность сометатезиса циклопентена с 1-гексеном.

2.1.1.3 Влияние мольного соотношения циклопентен:1-гексен на селективность и стереоселективность сометатезиса.

2.1.1.4 Влияние трифенилфосфина на селективность и стереоселективность сометатезиса циклопентена с 1-гексеном.

2.1.1.4.1 Гомометатезис 1,7-октадекадиена.

2.1.2 Сометатезис циклопентена с 1-октеном.

2.1.3 Влияние конверсии на стереоселективность сометатезиса циклопентена с а-олефинами.

2.2 Сометатезис циклогептена с а-олефинами.

2 2.1 Сометатезис циклогептена с 1-гексеном.

2.2.1.1 Влияние конверсии на селективность и стереоселективность сометатезиса циклогептена с 1-гексеном.

2.2.1.2 Влияние температуры реакции на селективность и стереоселективность сометатезиса циклогептена с 1-гексеном.

2.2.1.3 Влияние мольного отношения - циклогептен:1-гексен на селективность и стереоселективность сометатезиса.

2.2.1.4 Влияние трифенилфосфина на селективность и стереоселективность сометатезиса циклогептена с 1-гексеном.

2.3 Сометатезис циклооктена с а-олефинами.

2.3.1 Сометатезис циклооктена с 1-гексеном.

2.3.1.1 Влияние конверсии на селективность и стереоселективность сометатезиса циклооктена с 1-гексеном.

2.3.1.2 Влияние температуры реакции на селективность и стереоселективность сометатезиса циклооктена с 1-гексеном.

2.3.1.3 Влияние мольного отношения - циклооктен: 1-гексен на селективность и стереоселективность сометатезиса.

2.3.1.4 Влияние трифенилфосфина на селективность и стереоселективность сометатезиса циклогептена с 1-гексеном.

2.3.2 Сометатезис циклооктена с 1-октеном.

2.4 Сометатезис Z-циклононена.

2.4.1 Получение Z-циклононена.

2.4.2 Сометатезис Z-циклононена с 1-гексеном.

2.4.2.1 Влияние конверсии на селективность и стереоселективность сометатезиса Z-циклононена с 1-гексеном.

2.4.2.2 Влияние температуры реакции на селективность и стереоселективность сометатезиса Z-циклононена с 1-гексеном.

2.5 Сометатезис Z-циклодецена.

2.5.1 Сометатезис Z-циклодецена с 1-гексеном.

2.5.1.1 Влияние конверсии на селективность и стереоселективность сометатезиса Z-циклодецена с 1-гексеном.

2.5.1.2 Влияние температуры на селективность и стереоселективность сометатезиса Z -циклодецена с 1-гексеном.

2.5.1.3 Влияние мольного отношения Z-циклодецен: 1 -гексен на селективность и стереоселективность сометатезиса.

2.6 Сометатезис циклододецена.

2.6.1 Сометатезис циклододецена с 1-октадеценом.

2.6.2 Синтез триаконтанола - природного стимулятора роста растений.

2.7 Влияние размера кольца на реакционную способность циклоолефинов ряда С5,СгСю.

2.8 Влияние размера кольца циклоолефинов на стереоселективность в реакции сометатезиса с а-олефинами.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

3.1 Синтез исходных соединений и их физико-химические характеристики.

3.1.1 Методика приготовления катализатора.

3.1.2 Синтез сокатализатора - тетраметилолова.

3.1.3 Синтез Z-циклононена.

3.1.3.1 Методика получения гем-дибромбицикло[6,1,0]нонана.

3.1.3.2 Методика получения 1,2-циклононадиена.

3.1.3.3 Методика гидрирования 1,2-циклононадиена.

3.1.4 Синтез 9-боробициклононана (9-BBN).

3.1.5 Синтез триаконтанола.

3.2 Исследование продуктов реакций методами газо-жидкостной хроматографии и хромато- масс-спектрометрии.

3.3 Анализ исходных циклоолефинов методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

3.4 Исследование полученных соединений методом ЯМР-спектроскопии.

ВЫВОДЫ.