**Васильцов, Александр Михайлович.**

## Сверхосновные реагенты и катализаторы в химии ацетилена и его производных : Новые аспекты : диссертация ... доктора химических наук в форме науч. докл. : 02.00.03. - Иркутск, 2001. - 49 с. : ил.; 20х15 см.

## Заключение диссертациипо теме «Органическая химия», Васильцов, Александр Михайлович

3. Результаты исследования сверхоснований позволили разработать высокоэффективный, безотходный и безопасный способ получения алкинолов в системе КОН-ДМСО по реакции Фаворского при атмосферном давлении, реализованный на примере синтеза метилбутинола и дегидролиналоола в пилотном варианте.

3.1. На основе ацетилена с применением сверхосновных катализаторов разработана технология получения цитраля - душистого компонента косметических средств, парфюмерных композиций, пищевых добавок, а также полупродукта в синтезе витаминов А и Е. В ходе ее реализации разработаны оригинальные высокоэффективные катализаторы селективного гидрирования ацетиленовых соединений (Рс1-лигнин) и изомеризации дегидролиналоола в цитраль (У205).

4. Данные о влиянии различных параметров на основность систем щелочь-ДМСО успешно использованы при оптимизации синтеза пиррольных соединений из кетоксимов и ацетилена (реакция Трофимова), что позволило получить ряд новых пирролов и Ы-винилпирролов, в том числе сочлененных с циклическими, гегероцикличе-скими, терпенонднъши и стероидными фрагментами.

4.1. Разработан принципиально новый подход к селективному синтезу 1Н-пирролов, позволяющий получать аннелированные пирролы в ряде случаев с выходами, близкими к количественному. На примере синтеза 4,5,6,7-тетрагидроиндола из циклогексаноноксима и ацетилена показано, что для этого необходимы высокая основность системы, низкая температура и недостаток ацетилена, т.е. условия, прямо противоположные тем, в которых реакцию проводили ранее (пониженная основность, повышенная температура, избыток ацетилена).

4.2.-Разработан метод стереоселективного синтеза пирролов с алкенильными фрагментами в боковой цепи, в том числе терпеноидного строения. Изучено влияние структуры заместителя на прототропную изомеризацию в Ш- и № винилпирролах в сверхосновных системах КОН-ДМСО и г-ВиОК-ДМСО. Установлено, что исходные Ду-непредельные радикалы 1-винилпирролов изомеризуются значительно легче в соответствующие а,р-ненасыщенные заместители, чем в 1#-пирролах за счет сквозного сопряжения между 3-(1алкенилышм) и 1-винильным фратентами, передающегося через атом азота и пирролыюе кольцо, и дающего выигрыш энергии на уровне 6-10 кДж/моль.

4.3. Впервые в реакцию пиррольного синтеза вовлечены кетоксимы стероидного ряда. В зависимости от положения кетогруппы, образующееся пиррольное кольцо может быть как аннелировано со стероидным скелетом, так и введено в качестве бокового заместителя. На примере диоксима прогестерона впервые показана возможность получения производных пиррола из а,^-непредельных кетоксимов в системе СвОН-ДМСО, обеспечивающей повышенную основность среды.

4.4. На примере доступных диметилглиоксима и диоксима ацетилацетона впервые показано, что ранее практически недоступные производные 2,2'- и 2,3'-диггорролов могут быть получены в одну препаративную стадию. В случае диметилглиоксима обнаружено новое направление пиррольного синтеза, приводящее к образованию 1-винил-2-[2'-(6'-метилпиридил]пиррола ароматического аналога алкалоида никотина.

5. Разработаны высокоэффективные варианты прямого винилирования кетоксимов и амидоксимов в системах щелочь-диполярный негидроксильный растворитель, заключающиеся в повышении основности катализаторов за счет добавок галогенидов цезия и введении инертной органической фазы (например, пентана, диэтилового эфира) для изоляции продукта от активной зоны реакции. Это позволило синтезировать на более высоком препаративном уровне ряд известных и новых представителей 0-винилкетоксимов, а также впервые получить О-виниламидоксимы с выходами до 90%.