

**ЛАБОРАТОРИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА
И ХИМИИ ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

**Основные результаты научных исследований
2009–2011 гг.**

Предложен новый метод синтеза стереоизомерных кетолов карановой и пинановой структуры – хиральных синтонов для синтеза оптически активных природных продуктов и лигандов для катализаторов различных асимметрических реакций – окислением соответствующих диолов диоксидом хлора.

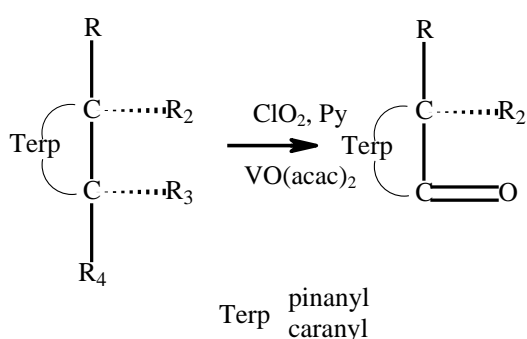
Авторы:

Фролова Л.Л.

Попов А.В.

Кучин А.В.

Синтезированы стереоизомерные 3-гидрокси-караноны-4 с препаративным выходом до 70% окислением 3,4-карандиолов диоксидом хлора в пиридине при комнатной температуре без или в присутствии катализаторов, при этом селективность процесса составляет 85-97%. Показано, что скорость окисления зависит как от структуры исходного соединения, так и от стереохимического расположения гидроксильных групп. В целом, диолы пинановой структуры окисляются легче, чем 3,4-карандиолы. Окисление терпеновых диолов для получения кетолов с использованием ClO_2 является удобным препаративным методом и дает значительно лучшие результаты по выходу и чистоте целевого продукта, чем традиционная хромовая кислота.



1-4

5-6

1 $R_1 = \text{CH}_3, R_4 = \text{H}$
 $R_2 = R_3 = \text{OH}$

2 $R_1 = \text{CH}_3, R_3 = \text{H}$
 $R_2 = R_4 = \text{OH}$

3 $R_1 = R_4 = \text{OH}$
 $R_2 = \text{CH}_3, R_3 = \text{H}$

4 $R_1 = R_3 = \text{OH}$
 $R_2 = \text{CH}_3, R_4 = \text{H}$

5 $R_1 = \text{CH}_3, R_2 = \text{OH}$

6 $R_1 = \text{OH}, R_2 = \text{CH}_3$

Terp pinanyl
 caranyl

Установлены способы регулирования направления реакции алкилирования фенольных соединений монотерпенами и монотерпеноидами. Разработаны селективные способы направленного синтеза полусинтетических терпенофенолов с различным структурным типом, которые являются перспективными техническими антиоксидантами и стабилизаторами различного назначения.

Авторы:

Чукичева И.В.

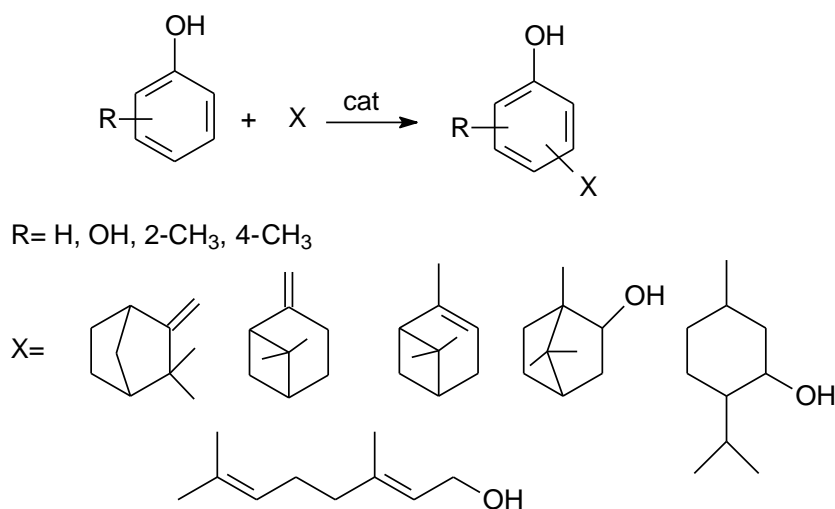
Федорова И.В.

Кучин А.В.

Королёва А.А.

Синтезирован ряд терпенофенолов с различным структурным типом терпенового фрагмента на основе одноатомных, двухатомных фенолов и нафтолов и ненасыщенных монотерпенов и терпеновых спиртов с участием алкоксидов алюминия и гетерогенных кислотных катализаторов. Исследована антиоксидантная активность синтезированных терпенофенолов и их функциональных производных и выявлены закономерности структура фенола – антиоксидантная активность.

Серия терпенофенолов изучена в качестве стабилизаторов полимерных материалов на основе высокомолекулярного слабополярного олигодиеуретанэпоксидного олигомера, синдиотактических полистиролов, эластомеров. Изучена стабилизирующая эффективность некоторых терпенофенолов при деструкции ПВХ и выявление возможности использования их в качестве химикатов добавок ПВХ-композиций, а также в качестве ингибитора полимеризации при переработке жидких продуктов пиролиза.



Получены новые оптически активные комплексы палладия с лигандами на основе азотсодержащих производных природных терпеноидов: 2 α -гидроксипинан-3-она, камфоры, камфорохинона, изопинокамфона, изокаранона-4, 3 α -гидроксикаранона-4, ментона.

Авторы:

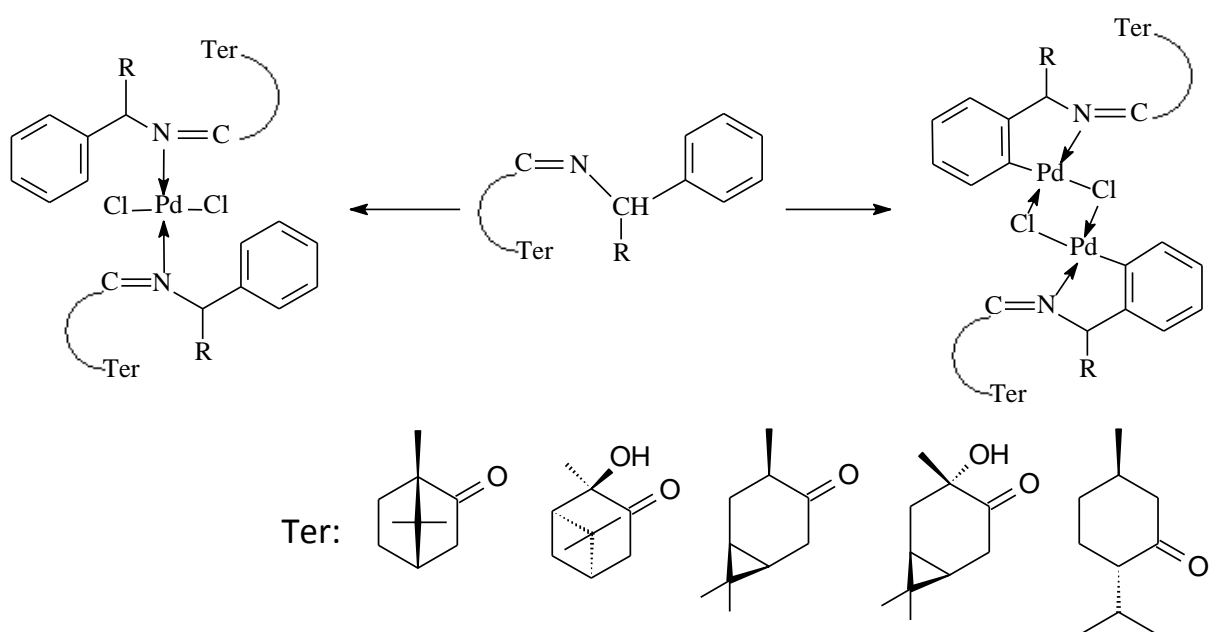
Гурьева Я.А.

Залевская О.А.

Фролова Л.Л.

Кучин А.В.

Исходные лиганды имеют высокую энантиомерную чистоту и представляют самостоятельный интерес с точки зрения возможной специфической физиологической активности. На основе вышеперечисленных лигандов получены комплексы палладия различного типа: циклопалладированные димеры, моно- и биядерные координационные соединения, моноядерные смешаннолигандные комплексы.



С высоким выходом синтезирован первый макроцикл на основе хлорных и изостевиольных строительных блоков.

Авторы:

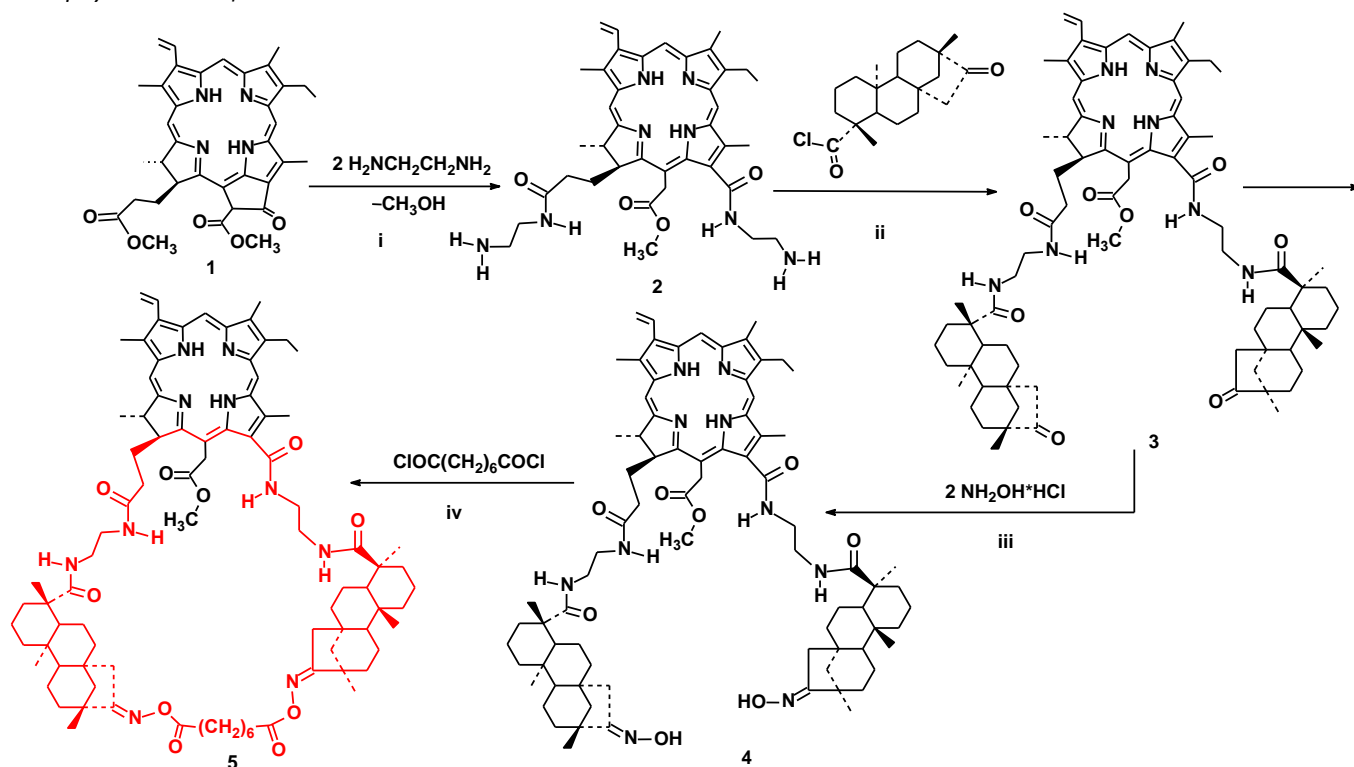
Белых Д.В.

Мальшакова М.В.

Кучин А.В.

Катаев В.Е.*

* Институт органической
и физической химии
им. Арбузова КазНЦ РАН



i: этилендиамин, 24 ч., 20 °С (выход 29 %);

ii: хлорангидрид изостевиола, тетрагидрофуран, кипячение 2 ч. (выход 30 %);

iii: солянокислый гидроксилламин, пиридин, кипячение 30 мин. (выход 72 %);

iv: хлорангидрид себаценовой кислоты, тетрагидрофуран, кипячение 1 ч. (выход 71 %).

Впервые показано палладирование метильной группы бензилиминопроизводных камфоры и получены циклометаллированные производные.

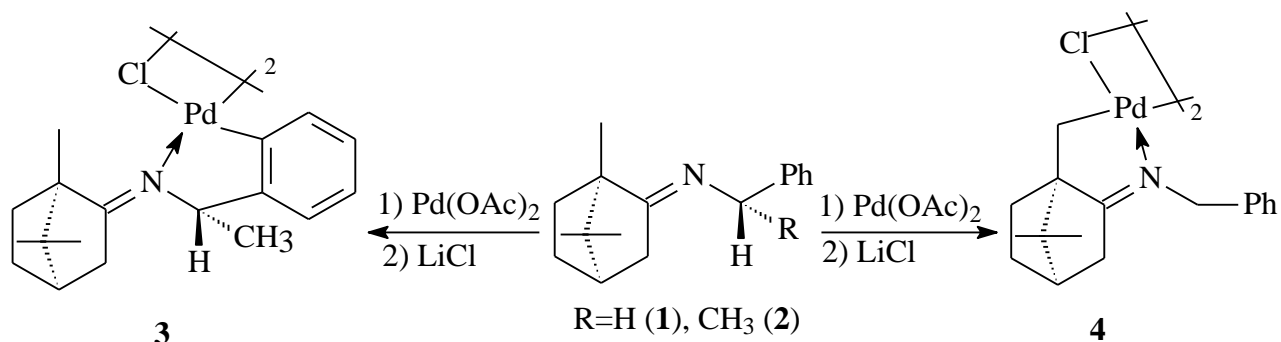
Авторы:

Гурьева Я.А.

Залевская О.А.

Кучин А.В.

Металлированием бензил- и α -метилбензилиминов камфоры (**1** и **2**) соединениями Pd^{2+} получены гомохиральные комплексы различного типа. Циклопалладированные комплексы (**3** и **4**) удалось получить в случае использования в качестве палладирующего реагента ацетата палладия. При этом установлено, что селективность реакции циклометаллирования зависит от структурных особенностей лиганда: возможно орто-палладирование по ароматическому кольцу (**3**) и впервые осуществлено палладирование по метильной группе терпенового фрагмента (**4**).



Показано, что винильная группа производных хлорофилла *a* может быть окислена в альдегидную кислородом воздуха в присутствии каталитических количеств алкилтиолов. Предложен возможный механизм окисления, объясняющий каталитическое действие тиола и образование альдегида.

Авторы:
Белых Д.В.
Кучин А.В.

Каталитическое действие тиолов при окислении винильной группы кислородом воздуха можно объяснить промежуточным образованием гидроперекиси (I), самопроизвольная дегидратация которой с последующей перегруппировкой приводит к образованию соответствующего альдегида (соединения (6-10)) и регенерации тиола после разложения геминального тиоспирта (II).

