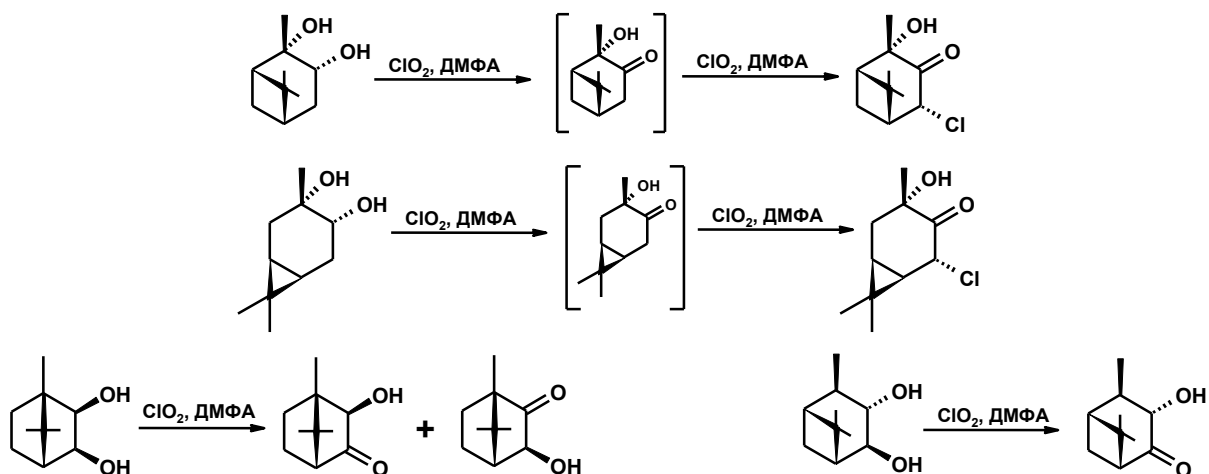


1. Впервые для окисления терпеновых диолов использована система диоксид хлора – диметилформамид (ClO₂-ДМФА).



Установлено, что взаимодействие вторично-третичных вицинальных терпеновых диолов с диоксидом хлора в диметилформамиде приводит к селективному образованию α -хлоркетолов, тогда как при окислении вторично-вторичных диолов с высокой селективностью образуются α -гидроксикетоны. Впервые получены 4 α -хлор, 2 α -гидроксипинанон-3, 5 α -хлор, 3 α -гидроксикаранон-4 и 3 α -гидрокси-10 β -пинанон-4 структура которых подтверждена методом РСА.

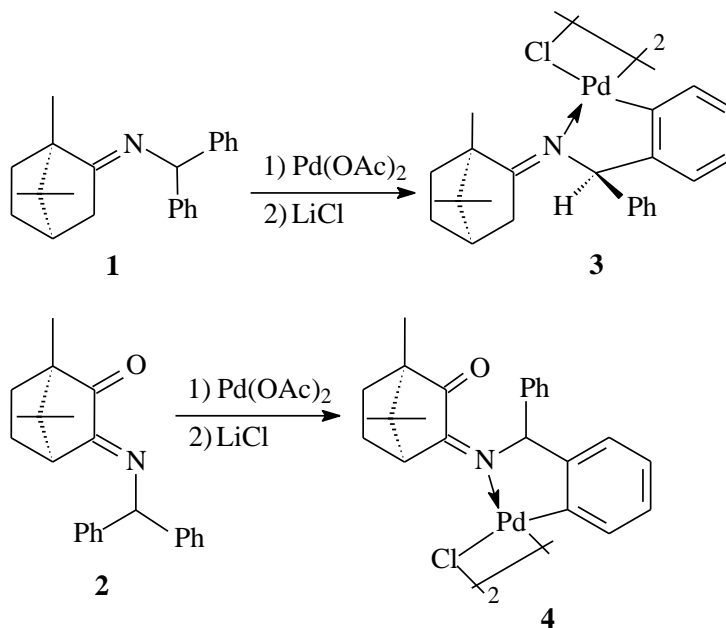
Исполнители: к.х.н. Фролова Л.Л., Попов А.В.

Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений, зав. лаб. чл.-корр. РАН Кучин А.В.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН

2. Впервые синтезированы оптически активные палладациклы на основе борнанных дифенилметилиминов. Показана высокая диастереоселективность циклопалладирования этих лигандов.

Циклопалладированием дифенилметилиминов камфоры и камфорохинона (**1** и **2**) ацетатом палладия получены новые оптически активные палладациклы (**3** и **4**). На основании данных ЯМР-спектроскопии и РСА установлено, что реакция орто-палладирования идет диастереоселективно.

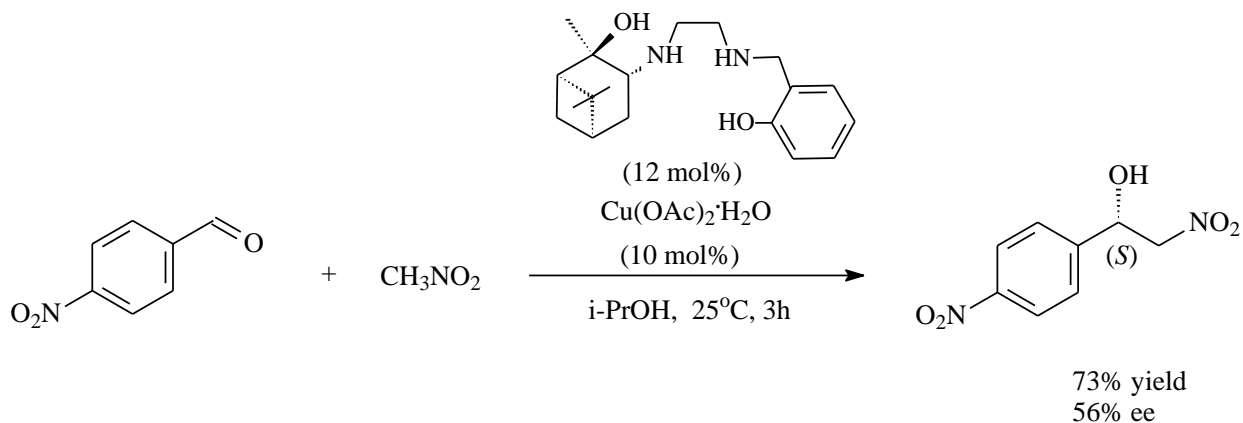


Исполнители: чл.-корр. РАН Кучин А.В., к.х.н. Гурьева Я.А.

Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений, зав. лаб. чл.-корр. РАН Кучин А.В.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН

3. Используя в качестве исходного соединения (-)- α -пинен синтезирована серия новых хиральных 1,2-диаминов с различной ориентацией (цис- или транс-) гидроксид- и аминогрупп в терпеновом фрагменте. Полученные амины протестированы в качестве лигандов в асимметрической нитроальдольной реакции между нитрометаном и 4-нитробензальдегидом.



Было показано, что оптическая чистота нитроальдольного продукта существенно зависит от стереохимии используемого лиганда. При использовании катализатора, полученного из $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ и несимметричного диамина – (1*R*,2*R*,3*R*,5*R*)-3-[2-(2-гидроксибензиламино)этиламино]-2,6,6-триметилбицикло[3.1.1]гептан-2-ола, соответствующий β -нитроспирт был получен с хорошим выходом (73%) и умеренной энантиоселективностью (56% ee).

Исполнитель: Дворникова И.А.

Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений, зав. лаб. чл.-корр. РАН Кучин А.В.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН

4. Показано, что агрегация молекул тетраарилпорфиринов растворенных в ДМФА, может быть зафиксирована методом Сведберга (сочетание скоростной седиментации и поступательной диффузии).

Средняя молекулярная масса агрегатов порфиринов (2-6) соответствует образованию агрегатов в среднем из трех молекул. Тот факт, что средняя масса агрегатов не зависит от природы ароматических заместителей, свидетельствует о преимущественно стекингвой природе взаимодействия между молекулами (2-6). В случае порфирина (1) средняя масса агрегатов соответствует двум молекулам (соединения (1-6), схема 1). Преимущественное образование димерных агрегатов в растворе порфирина (1) обусловлено, по всей видимости, образованием межмолекулярных водородных связей с участием карбоксимидного фрагмента в одном из ароматических заместителей (схема 2). Дальнейшее использование полученного результата перспективно с точки зрения изучения супрамолекулярных взаимодействий порфиринов в растворе.

Исполнители: к.х.н. Беляев В.Ю., асп. Рочева Т.К., д.х.н. Белых Д.В.

Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений, зав. лаб. чл.-корр. РАН Кучин А.В.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН

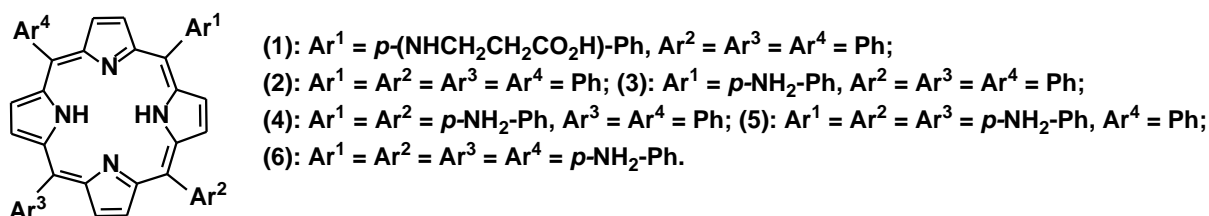


Схема 1

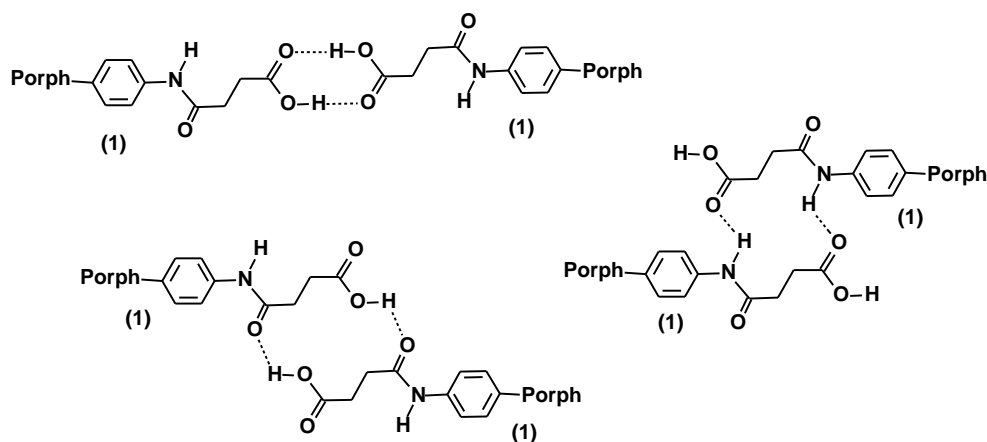


Схема 2

5. Впервые установлено влияние терпенофенолов на термостабильность эпоксидных полимеров в воздушной среде при температурах до 150 °С. Экспериментально доказано, что при термическом старении полимерного материала, сохранение механических характеристик зависит от химического строения и структуры применяемых терпенофенолов.

Методом рК-спектроскопии показано, что присоединение к молекуле фенола терпенового фрагмента в *орто*-положении приводит к увеличению кислотности фенильного радикала по сравнению с алкилзамещенными аналогами (в промышленности широкое применение находят ионол (2, 6-дитретбутил-4-метилфенол)) (рК (фенол)=9,96; рК(ионол)=12,23; рК (диборнол®)=10,49), что позволяет терпенофенолам быть более эффективными полимерными стабилизаторами. Методами дифференциального термического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии показано, что введение в эпоксиполимерную матрицу терпенофенолов позволяет повысить температуру начала окислительных процессов на 40 °С, сохранить стабильность механических характеристик в воздушной среде при температурах до 150 °С (снижение прочностных характеристик при термическом старении для полимерного материала, содержащего терпенофенолы составляет – 3-5 %, ионол – 15-20 %, без стабилизатора – 30-35 %).

Исполнители: чл.-корр. РАН Кучин А.В., к.х.н. Ситников П.А., к.х.н. Чукичева И.Ю., Васенева И.Н., к.т.н. Белых А.Г., к.х.н. Буравлев Е.В.

*Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений, зав. лаб. чл.-корр. РАН Кучин А.В., группа технологии и механики материалов рук. к.х.н. Ситников П.А.
Институт химии Коми НЦ УрО РАН*