

**ТБИЛИССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. ИВ.  
ДЖАВАХИШВИЛИ**

**МОСКОВКИЙ ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО И  
ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА АКАДЕМИИ НАУК РОССИИ  
им. А.В. ТОПЧИЁВА**

**АННА ГОЛЕТИАНИ**

**Синтез феромонов некоторых насекомых на основе реакции  
сометатезиса с участием циклооктадиена**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

**на соискание учёной степени кандидата химических наук**

**02.00.03- органическая химия**

**Научные руководители: Шота Самсония, доктор химических наук, член-  
корреспондент АН Грузии, профессор**

**Виктор Быков, кандидат химических наук,  
ведущий научный сотрудник**

**2003**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР Синтез биологически активных природных соединений с использованием метатезиса олефинов в качестве ключевой реакции	6
1.1 Краткие сведения об открытии, механизме, каталитических системах, стереохимии и типах метатезисных реакций	6
1.1.2. Гетерогенные каталитические системы	11
1.1.3. Гомогенные каталитические системы	12
1.1.3.1 Классические гомогенные каталитические системы	12
1.1.3.2 Индивидуальные карбеновые комплексы	13
1.1.4. Различные типы реакций метатезиса их стереоселективность и использование для синтеза природных соединений	14
1.1.4.1 Метатезис линейных олефинов	14
1.1.4.2. Метатезис с замыканием цикла	25
1.1.4.3. Сометатезис циклоолефинов и цоклооктадиена (ЦОД) с линейными олефинами	31
1.1.4.3.1 Сометатезис циклоолефинов с линейными олефинами	31
1.1.4.3.2. Сометатезис цоклооктадиена (ЦОД) с линейными олефинами	37
1.1.5. Краткие сведения о классических методах синтеза феромонов насекомых.	38
2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	40
2.1 Сометатезис ЦОД с 1-гексенем с целью получения смеси 1,Z-5,Z-7- и 1,Z-5,E-7-тетрадекатриенов необходимого стереосостава.	40
2.1.1. Зависимость селективности и стереоселективности сометатезиса ЦОД с 1-гексенем от времени конверсии	42
2.1.2 Влияние мольного соотношения ЦОД:1-гексен на селективность и стереоселективность сометатезиса	53
2.1.3 Влияние температуры реакции на селективность и стереоселективность сометатезиса ЦОД с 1-гексенем	59
2.1.4 Влияние растворителя на селективность и стереоселективность сометатезиса ЦОД:1-гексен	60
2.1.5 Влияние мольного соотношения (ЦОД+1-гексен).Мо на селективность и стереоселективность сометатезиса	60
2.1.6 Условия для получения смеси 1,Z-5,Z-7- и 1,Z-5,E-7-тетрадекарненов	61

необходимого стереосостава Z,Z/E=60/40	
2.2 Синтез Z-7,Z-11- и Z-7,E-11-гексадекаденилацетатов- полового феромона бабочки розового коровачного червя ( <i>Pectinophora Gossypiella</i> )	61
2.3 Сометатезис ЦОД с этиленом на двух- и трехкомпонентных каталитических системах с целью получения 1,Z-5,9- и 1,E-5,9- декатриенов необходимого стереосостава.	62
2.3.1. Зависимость селективности и стереоселективности сометатезиса ЦОД с этиленом от времени, конверсии, мольного отношения Мо:ЦОД, давления этилена и температуры.	63
2.4. Синтез Z-изомерных половых феромонов линейного строения с использованием 1,Z-5,9-декатриена в качестве ключевого соединения.	67
2.4.1 Синтез Z-5-деценола Z-7-додеценолола Z-7-гексадеценолола и их ацетатов-компонентов половых феромонов насекомых отряда чешуекрылых	67
2.4.2 Синтез Z-9 трикозена компонента полового феромона комнатной мухи ( <i>Musca Domestica</i> ).	70
2.4.3 Синтез Z-7,8-эпокси-2-метилоктадекана полового аттрактанта непарного шелкопряда ( <i>Limantria dispar</i> )	71
2.4.4 Синтез генэкоз-(Z)-6-ен-11-она - полового феромона волнянки псевдотсуговой ( <i>Orgyia pseudotsugata</i> )	72
2.4.5 Синтез (Z+E)-ундец-5-еновых кислот - полового феромона кожееда коллекционного ( <i>Anthrenus verbasci</i> ).	73
2.5 Синтез Z-7-додецен-12-олида- компонента агрегационных феромонов жуков-плоскотелок.	74
<b>3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b>	
3.1 Физико-химические характеристики исходных соединений	76
3.1.1 Методика приготовления катализатора	77
3.1.2 Синтез сокатализатора – тетраметилолова	77
3.1.3 Синтез 9-боробициклононана (9-BBN)	78
3.1.4 Синтез этилового эфира бромуксусной кислоты	78
3.2 Исследование продуктов сометатезиса ЦОД с 1-гексеном и этиленом методами газо-жидкостной хроматографии и хромато- масс-спектрометрии	78
3.3 Методики получения целевых, промежуточных соединений и их физикохимические характеристики.	91

3.3.1 Методики получения Z-7,Z-11- и Z-7,E-11-гексадекадиглицероатов, промежуточных соединений и их физикохимические характеристики	92
3.3.2 Методики получения Z-5-деценола Z-7-додеценола Z-7-гексадеценола, соответствующих ацетатов, промежуточных соединений и их физикохимические характеристики.	93
3.3.3 Методики получения целевого Z-9 трикозена, промежуточных соединений и их физикохимические характеристики.	99
3.3.4 Методики получения целевого Z-7,8-эпокси-2-метилоктадекана, промежуточных соединений и их физикохимические характеристики.	99
3.3.5 Методики получения целевого генкоз-(Z)-6-ен-11-она, промежуточных соединений и их физикохимические характеристики.	100
3.3.6 Методики получения целевых (Z+E)-ундец-5-еновых кислот промежуточных соединений и их физикохимические характеристики.	102
3.3.7 Методики получения целевого Z-7-додецен-12-олида, промежуточных соединений и их физикохимические характеристики.	103
ВЫВОДЫ	105
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	106

## ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших направлений химической науки является синтез биологически активных природных соединений. Разработка недорогих технологически перспективных подходов к получению таких веществ позволяет использовать их в сельском хозяйстве, медицине, парфюмерии и т.д. Защита сельскохозяйственных культур от насекомых-вредителей, до сих пор осуществляется, в основном, с помощью ядохимикатов, в той или иной степени вредных для человека и окружающей среды. Передовые, комплексные, экологически чистые и экономически обоснованные способы защиты растений и пищевых запасов от насекомых-вредителей базируются на использовании феромонов. Феромоны - это вещества, которые вырабатывают насекомые для обмена информацией внутри одного вида. Половые феромоны вырабатывают самки насекомых для привлечения самцов к спариванию и, таким образом, определяют уровень размножения. Используя синтетические вещества, идентичные по строению и составу природным феромонам (в основном функциональные линейные ненасыщенные и макрогетероциклические соединения), можно приманивать насекомых в ловушки и таким образом регулировать численность популяции определенного вида насекомых, поддерживая ее на разумном уровне для сохранения баланса экосистемы. Этот подход лишен недостатков, которые присущи использованию ядохимикатов, в том числе, биоразлагающихся. При использовании феромонов не происходит привыкания насекомых к применяемым препаратам. Преимущества использования феромонов заключаются в том, что они полностью нетоксичны, эффективность действия достигается при очень малом расходе, воздействию феромонов подвержен широкий перечень различных видов насекомых-вредителей лесного и сельского хозяйств, теплиц и оранжерей, продуктовых складов, жилых построек. Все это обеспечивают абсолютное преимущество данного подхода по сравнению с традиционными способами борьбы с насекомыми-вредителями. Широкомасштабное использование феромонов сдерживается из-за того, что традиционные методы тонкой органической химии, используемые для получения этих веществ, являются многостадийными (8-9 стадий), исходные соединения и реагенты дороги и, зачастую, токсичны, что приводит к очень высокой стоимости феромонов.

В последнее время реакция каталитического метатезиса олефинов находит все более широкое применение в качестве эффективного и перспективного подхода к синтезу биологически активных природных соединений, таких как компоненты половых феромонов насекомых-вредителей, регуляторы роста растений, компоненты парфюмерных композиций. Стратегия, основанная на этой реакции, имеет ряд преимуществ по сравнению с классическими методами тонкой органической химии (малостадийность, доступные сырье и

реагенты, технологичные гетерогенные катализаторы) Ранее в ИИХС РАН было показано, что широкие синтетические возможности для синтеза феромонов открывает схема, основанная на сометатезисе циклоолефинов (ЦО) с  $\alpha$ -олефинами. Половые феромоны насекомых отряда чешуекрылых, как правило, представляют собой ненасыщенные длинноцепные ацетаты, спирты, альдегиды в виде смесей цис (Z) и транс (E) изомеров определенного состава, либо чистых Z- или E-изомеров. При этом подавляющее большинство экономически значимых феромонов содержат преимущественно или только Z-изомеры. Сометатезис линейных олефинов практически не пригоден для синтеза феромонов насекомых с Z конфигурацией двойной связи, так как, в основном, образуются термодинамически более выгодные E-стереоизомеры. Использование в качестве сырья Z-ЦО позволяет направить реакцию сометатезиса в сторону преимущественного формирования открытоцепных Z-стереоизомеров. Однако получить чистые Z-стереоизомеры, если не прибегать к специальному разделению, пока не удастся.

Поэтому разработка эффективных Z-стереонаправленных методов с помощью олефинового метатезиса представляется весьма актуальной задачей. Именно этому направлению и посвящена данная работа.

## **Глава 1. Литературный обзор**

### **Синтез биологически активных природных соединений с использованием в качестве ключевой реакции метатезис олефинов**

Для синтеза различных природных соединений, в основном, используют следующие разновидности метатезиса:

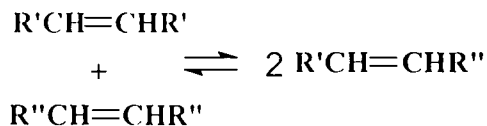
- 1 метатезис с участием линейных олефинов
2. метатезис с замыканием цикла
- 3 сометатезис циклоолефинов или циклооктадиена (ЦОД) с линейными олефинами

Рассмотрим основные этапы развития метатезиса, механизм, каталитические системы, типы метатезисных реакций их стереохимию и использование для синтеза природных соединений.

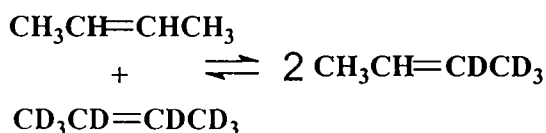
#### **1.1 Краткие сведения об открытии, механизме, каталитических системах, стереохимии и типах метатезисных реакций**

В 1964 году Бенксом и Бейли впервые в научной печати была описана реакция метатезиса открытоцепных олефинов [1], представляющая собой обмен алкилиденовыми

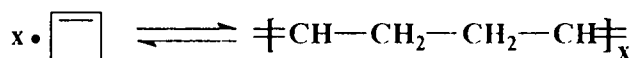
фрагментами между двумя молекулами в координационной сфере переходного металла (схема 1.1)



Через несколько лет Кальдерон с сотрудниками [2], используя меченые олефины (бутен-2-d<sub>8</sub>) однозначно доказал, что в этой реакции происходит полный разрыв двойных связей координированных молекул олефинов (схема 1.2):



Параллельно и независимо развивались исследования по полимеризации циклоолефинов (ЦО) с раскрытием цикла (ring-opening metathesis polymerization, ROMP). Впервые ROMP ЦО была осуществлена в конце 50-х годов в лаборатории фирмы Дюпон [3], однако полученные данные не были опубликованы в открытой научной печати. История ранних исследований подробно изложена в статье Элеутерио – одного из пионеров работ в области ROMP ЦО [3]. Первые научные публикации появились в начале 60-х годов [4,5,6]. Натта с сотрудниками [5,6] сообщил о ROMP сильно напряженного циклобутена на катализаторах циглеровского типа TiCl<sub>4</sub>-Et<sub>3</sub>Al и δ-TiCl<sub>3</sub>-Et<sub>3</sub>Al, в результате был получен полимер являющийся химическим аналогом полибутадиена(схема 1.3):



Однако в начале Натта полагал, что полимеризация протекает через разрыв σ-связи.

Скотт и другие [7,8] впервые высказали предположение, о том, что полимеризация с раскрытием цикла представляет собой частный случай реакции метатезиса олефинов. В пользу общности механизма обоих типов реакций свидетельствовал тот факт, что эти реакции инициировались одинаковыми катализаторами. На это также указывало протекание сометатезиса циклических и линейных олефинов, установленное в работах [9,10]. Протекание ROMP с разрывом двойных связей было экспериментально доказано Далл`Аста [11,12]. Для подтверждения использовалась сополимеризация циклооктена с 1-<sup>14</sup>C-циклопентеном на каталитической системе WOCl<sub>4</sub>-(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlCl-перекись бензоила. Полученный сополимер подвергали озонированию и дальнейшему восстановительному расщеплению озонидов. В образовавшихся продуктах радиоактивность обнаруживалась только в C<sub>5</sub>-фракции диолов. Отсутствие радиоактивности в C<sub>8</sub>-фракции диолов прямо указывала на то, что раскрытие протекает только с участием двойных связей.

Бредшоу с сотрудниками [13] высказал предположение, что метатезис протекает через промежуточное образование «квазициклобутанового» комплекса, возникающего при координации двух молекул олефина на переходном металле (схема 1.4):

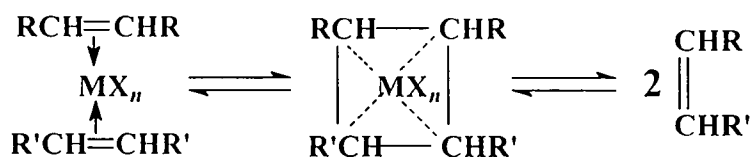
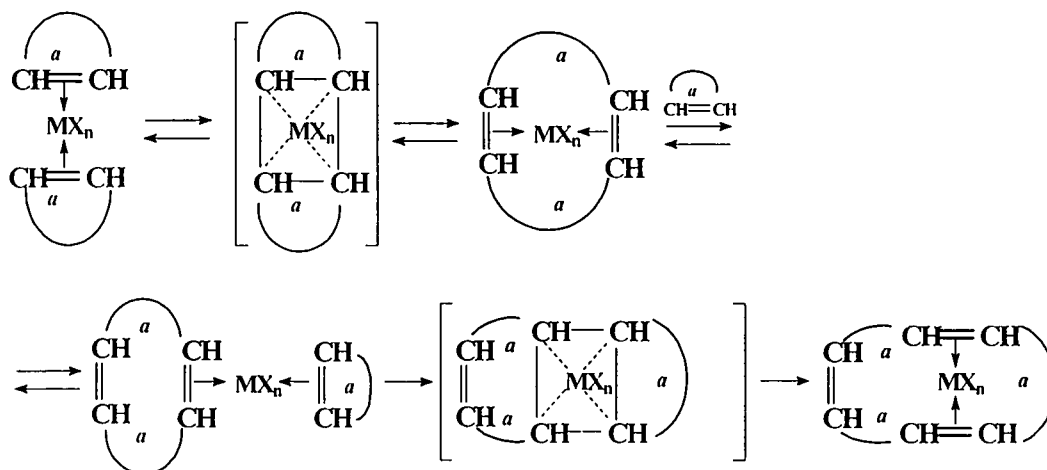


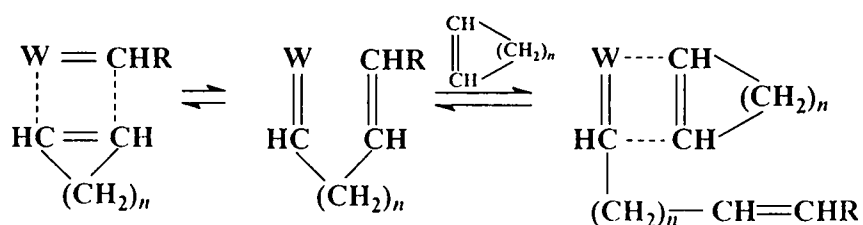
Схема Бредшоу была перенесена Скоттом на процесс полимеризации ЦО (схема 1.5).



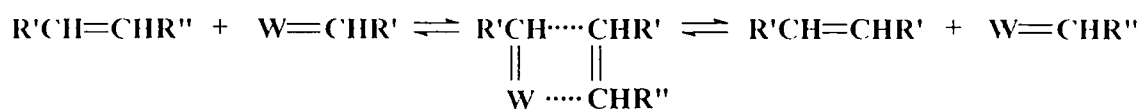
Однако данная схема предусматривала образование циклических полимеров через стадии димеров, тримеров и т.д. Но в последующих работах Долгопоска и Маковецкого [14,15] было показано, что уже на начальных стадиях полимеризации различных ЦО образуется продукт с очень высокой молекулярной массой. Полученные данные позволили сделать вывод о цепной природе процесса и о неприменимости «квазициклобутановой» схемы, а также выдвинуть предположение о карбеновых комплексах переходных металлов, как активных центрах реакции метатезиса. Экспериментальным доводом в пользу этих представлений служили данные об образовании циклопропановых производных при метатезисе пропилена [1].

Впервые предположение о возможности протекания присоединения ЦО к двойной связи  $\text{C}=\text{M}$  катализатора было высказано Эриссоном и Шовеном в работе [16]:

Схема 1.6.



Применительно к линейным олефинам авторы предложили аналогичную схему, предусматривающую не присоединение, а замещение групп (схема 1.7)

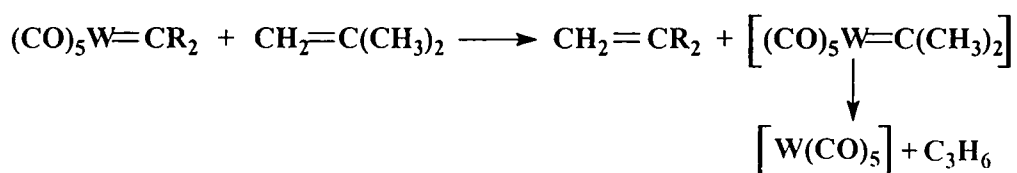


Хотя в данной работе авторы остановились на формальном описании процесса и предпочли не обсуждать природу активных центров, но в их последующих публикациях [17,18] уже прямо говорится об активных центрах металл-карбенового типа.

Монокарбеновая природа активных центров катализаторов метатезиса была впервые доказана в работах Долгопоска, Маковецкого и Орешкина [19,20,21], в которых ROMP инициировалась карбеновыми комплексами, возникающими при каталитическом распаде диазосоединений под влиянием галогенидов вольфрама.

Карбеновые комплексы металлов были хорошо известны с середины 60-х годов [22, 23]. Многие из них проявляли стабильность даже при высоких температурах. Обычно это комплексы карбенов, содержащих в  $\alpha$ -положении один или два гетероатома (O, N, S). Первые карбеновые комплексы такого типа  $(MeO(Me)C=W(CO)_5$  и т.п.) были получены Фишером в 1964 году [24]. Затем, спустя несколько лет, Шрок синтезировал и охарактеризовал первые устойчивые алкилиденные комплексы тантала:  $(Me_3CCH_2)_3Ta=CHCMe_3$  и  $(CH_3)(C_5H_5)_2Ta=CH_2$  – активные в реакции метатезиса [25,26], что в дальнейшем способствовало бурному развитию синтеза карбеновых комплексов различных переходных металлов [27-33]

В середине 70-х годов появились ряд публикаций, в которых приведены дополнительные доказательства «карбеновой» схемы метатезиса и были развиты ее отдельные положения [34-43]. Кейси с сотрудниками [34,35] экспериментально показали обмен алкилиденными фрагментами (схема 1.8) между карбеновыми комплексами типа  $(CO)_5W=CR_2$  (где R= фенил или *n*-толил) и рядом олефинов. Было установлено, что алкилиденный фрагмент карбенового комплекса переносится к наименее замещенной алкилиденной группе олефина. (схема 1.8).

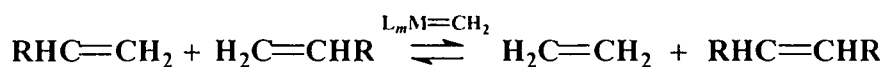


Грабсс с сотрудниками [39] подтвердили металло-карбеновый механизм метатезиса, проведя гомометатезис меченного дейтерием 1,7-октадиена на гомогенных каталитических системах  $(PhWCl_3-AlCl_3$  и  $WCl_6-LiBu$ )

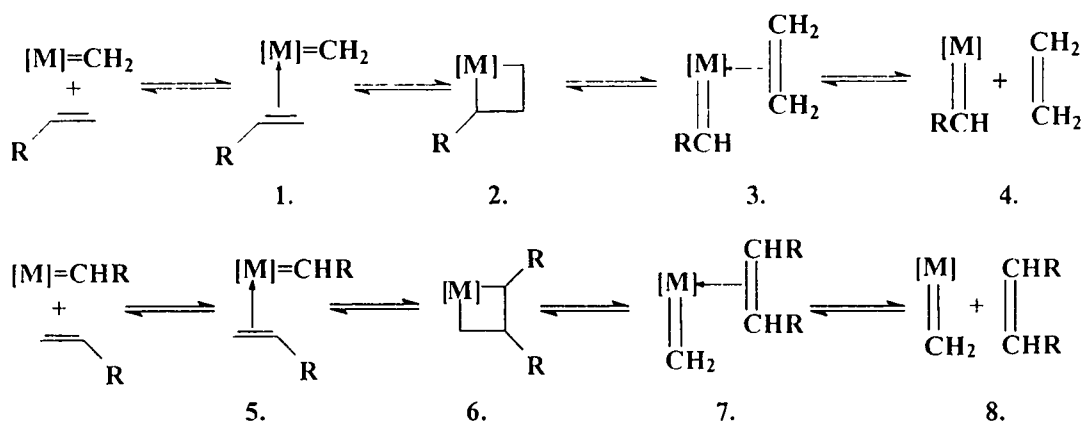
В работах [40-43] также с использованием меченных дейтерием олефинов на различных во вольфрамом- и молибденсодержащих гомогенных каталитических системах было продемонстрировано существование непродуктивного («вырожденного») метатезиса, который не приводит к образованию новых соединений. Авторы работы [42] количественно оценили относительные скорости продуктивного и непродуктивного метатезиса на примере сометатезиса  $C_6H_{13}CH=CD_2$  и  $C_4H_9CH=CH_2$ . Было установлено, что скорость непродуктивного метатезиса на различных каталитических системах в 26-150 раз превышает скорость продуктивной реакции.

В 1987 году Кресс и Осборн [44] сообщили о прямом наблюдении одновременного присутствия и взаимопревращений металло-карбеновых и металло-циклобутановых интермедиатов в процессе метатезисной полимеризации норборнена на каталитической системе  $Br_2(t-BuH_2CO)W=CH-t-Bu / GaBr_3$ .

Таким образом, на сегодняшний момент общепринятым и многократно подтвержденным является металло-карбеновый механизм метатезиса протекающий через промежуточную стадию металло-циклобутана. Ниже приводится схема этого механизма на примере гомометатезиса  $\alpha$ -олефинов (схема 1.9)



Механизм:



Процесс образования продуктов состоит из последовательных равновесных актов: стадии координации двойной связи молекулы  $\alpha$ -олефина на атоме металла первичного активного центра (1); преобразования  $\pi$ -комплекса в металлциклобутан (2); последнего с образованием  $\pi$ -комплекса с новообразованной двойной связью этилена (3); декоординации (4); координации второй молекулы  $\alpha$ -олефина на атоме металла образовавшегося вторичного активного центра (5); формирования металлоциклобутана (6), распада последнего с

образованием  $\pi$  комплекса с новообразованной двойной связью молекулы симметричного олефина (7), стадии декоординации и образования первичного активного центра (8)

### 1.1.2. Гетерогенные каталитические системы

Среди гетерогенных систем, изученных к настоящему времени, наибольшей каталитической активностью в реакции метатезиса обладают соединения молибдена, вольфрама и рения. В первой статье, посвященной каталитическому метатезису пропилена, Бэнкс и Бейли сообщили об использовании катализатора, содержащего гексакарбонилмолибден на оксиде алюминия [1]. Впоследствии получили распространение оксиды и карбонилы металлов, перечисленных выше. В качестве носителей наиболее эффективными оказались оксид кремния и оксид алюминия.

Гетерогенные катализаторы могут работать в широком диапазоне температур, причем оптимальная температура зависит как от природы носителя, так и от используемого катализатора. Можно выделить два типа гетерогенных катализаторов метатезиса: низкотемпературные (25-100 °С) – галогениды рения, молибдена, вольфрама.  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  и высокотемпературные (до 430 °С) – оксиды молибдена и вольфрама [45]. Катализаторы, содержащие оксид молибдена или оксид вольфрама, обычно требуют температур примерно на 100 градусов выше, чем соответствующие катализаторы на основе гексакарбонилмолибдена или гексакарбонилвольфрама.

Гетерогенные катализаторы можно классифицировать по способу приготовления. Так, например, многие катализаторы получают путем пропитки носителя раствором соответствующего предшественника катализатора с последующей термической обработкой в атмосфере воздуха, а затем инертного газа или в вакууме. Таким путем готовят катализатор  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ , пропитывая оксид алюминия раствором перрената аммония. Помимо оксидных применяют полимерные носители [46]. Кроме того, используются катализаторы, в которых галогенсодержащие комплексы молибдена связаны с носителем (силикагелем) ковалентными связями, образующимися при взаимодействии галогенида молибдена с поверхностными гидроксильными группами силикагеля [47].

Обычно гетерогенные ренийоксидные катализаторы перед использованием необходимо активировать, для чего их выдерживают при 550-580 °С в течение нескольких часов сначала в токе воздуха, а затем инертного газа. Полагают, что при высоких температурах проявляются определенные химические взаимодействия между катализатором и носителем, а также десорбируются полярные вещества, которые могут отравлять поверхность

катализатора. Активность ряда катализаторов на основе оксидов металлов можно повысить, изменяя способ их приготовления. Например, оксид алюминия, используемый в качестве носителя в некоторых системах, предварительно обрабатывают хлороводородной кислотой перед нанесением оксида металла-катализатора. Оксид рения(VII) возгоняют непосредственно на носитель – оксид алюминия.

Катализаторы на основе карбониллов металлов обычно требуют гораздо более низких температур активации (120-140 °С) и дезактивируются на воздухе. Поэтому их необходимо активировать в высоком вакууме или в инертной атмосфере. В то же время закрепленные на носителе  $\pi$ -аллильные комплексы молибдена, вольфрама и рения активны и без термообработки [48].

Активность катализаторов метатезиса может быть значительно повышена в результате обработки их сокатализаторами – элементоорганическими соединениями кремния, олова, германия. Так, каталитическая система  $\text{MoCl}_5/\text{SiO}_2 - \text{Me}_4\text{Sn}$  проявляет высокую активность в метатезисе олефинов и их функциональных производных [49]. Магний-, литий- и алюминийорганические соединения, ранее широко применявшиеся в качестве сокатализаторов, в настоящее время менее распространены, поскольку в их присутствии протекают побочные реакции миграции двойной связи и олигомеризации.

### 1.1.3. Гомогенные каталитические системы

Гомогенные каталитические системы метатезиса можно разделить на два больших класса: классические каталитические системы и хорошо определенные индивидуальные комплексы металлов.

#### 1.1.3.1 Классические каталитические системы

Первой гомогенной системой, предложенной для метатезиса линейных олефинов, была система гексахлорид вольфрама – этилалюминийдихлорид – этанол [2]. При этом равновесие достигалось за минуты при отношениях вольфрам:алюминий = 1:4 и вольфрам:олефин = 1:10000. Последующие исследования показали, что целый ряд металлоорганических соединений и гидридов элементов IA, IIA, IIIA и IVA групп периодической системы можно использовать в качестве сокатализаторов вместе с хлоридом вольфрама(VI):  $\text{LiR}$  ( $\text{R} = n\text{-Bu}$  или  $i\text{-Bu}$ ),  $\text{RMgX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{R} = n\text{-Bu}$  или  $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ ;  $\text{X} = \text{Br}$ ,  $\text{R} = n\text{-Pr}$ ,  $n\text{-Bu}$  или  $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ ;  $\text{X} = \text{Y}$ ,  $\text{R} = n\text{-Bu}$ ),  $\text{R}_2\text{AlCl}$ ,  $\text{R}_3\text{Al}$  ( $\text{R} = \text{Et}$  или  $i\text{-Bu}$ ),  $\text{EtAlCl}_2$ ,  $\text{SnR}_4$  ( $\text{R} = \text{Me}$  или  $n\text{-Bu}$ ),  $\text{LiAlH}_4$  и  $\text{NaBH}_4$  [50].

Наиболее активными и самыми многочисленными каталитическими системами являются производные металлов VIB группы – молибдена и вольфрама. В качестве основного компонента катализаторов используются как галогениды (хлориды и бромиды) и оксигалогениды, так и комплексные соединения вольфрама и молибдена, содержащие в

качестве лигандов NO, CO, Ph<sub>3</sub>P и другие, например, WCl<sub>2</sub>(NO)<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>, W(CO)<sub>5</sub>(Ph<sub>3</sub>P), MoX<sub>2</sub>(NO)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>, где X=Cl, Br, I, L=py, Ph<sub>3</sub>P, Ph<sub>3</sub>PO и др [51]

### 1.1.3.2 Индивидуальные карбеновые комплексы металлов.

Первый устойчивый алкилиденный комплекс металла, активный в реакции метатезиса, состава Ta(CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>)(=CHCMe<sub>3</sub>) получен Широком в 1974 году [25]. Комплексы подобного рода для молибдена, вольфрама, рения, ниобия, тантала и других металлов, получившие впоследствии название “широковских”, были синтезированы, выделены и охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного и ЯМР методов [27-33]. Получены алкилиденные комплексы молибдена(VI) типа Mo(NR)(CHR<sup>1</sup>)(OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, где R=2,6-*i*-Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 2-*i*-PrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-*t*-BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 1-адамантил; R<sup>1</sup>=CMe<sub>2</sub>Ph, CMe<sub>3</sub>; R<sup>2</sup>=CMe<sub>3</sub>, CMe<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>), CMe(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, OC(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, C(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [52]. Было показано, что метатезисная активность комплексов металлов пропорциональна увеличению электроноакцепторных свойств лигандов [52]. Следует отметить, что молибденсодержащие алкилиденные комплексы более активны в реакции метатезиса, чем вольфрамсодержащие [52]. Ряд исследований посвящен синтезу и установлению структуры алкилиден-алкилидиновых комплексов рения(VII), ведущих метатезис концевых и внутренних олефинов [53 – 60].

Индивидуальные комплексы Фишера характеризуются наличием у карбенового атома углерода одного или двух гетероатомов (O, N или S). Сами по себе данные комплексы обычно каталитический олефиновый метатезис не инициируют, вследствие координационной и электронной насыщенности [48]. Однако активация сокатализаторами, тепловым или фотохимическим воздействием приводит к формам способным к инициации метатезиса [61-71]

В последнее время наибольшее распространение среди используемых гомогенных каталитических систем метатезиса олефинов получили индивидуальные комплексы Грабса. Широкое использование данных комплексов связано, прежде всего, с относительной простотой их получения и универсальностью применения к различным видам субстратов. Каталитические системы Грабса представляют собой рутениевые комплексы в основном двух типов: Ru(=CHCH=CPh<sub>2</sub>)(Cl)<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и Ru(=CHR')(Cl)<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (где R=Ph, Cy, *i*-Pr и др., а R'=Me, Et, Ph, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl), которые получают взаимодействием 3,3-дифенилциклопропена (1 тип) или соответствующего диазосоединения (2 тип) с трифенилфосфин рутений дихлоридом (Ru(Cl)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) с последующей заменой трифенилфосфина на другие фосфиновые лиганды [72-79]. Особенно широкое применение эти комплексы нашли в синтезе различных природных

соединений с использованием в качестве ключевой стадии метатезис с замыканием цикла (см раздел 1.1.4.2)

### 1.3 Различные типы реакций метатезиса их стереоселективность и использование для синтеза природных соединений

#### 1.3.1 Метатезис линейных олефинов

Как уже было сказано в разделе 1.1 одними из первых объектов при исследованиях связанных с метатезисом были линейные олефины, поэтому реакции метатезиса с их участием наиболее изучены. В данном разделе будут рассмотрены результаты тех работ, в которых рассматривается стереохимический аспект метатезиса линейных олефинов.

Практически во всех работах посвященных изучению стереоселективности линейных олефинов обсуждаются значения стереосостава продуктов и реагентов при нулевых конверсиях, полученных путем экстраполяции результатов. Необходимость экстраполяции объясняется протеканием вырожденных реакций метатезиса, которые существенно усложняют понимание стереоконтроля продуктивного процесса. По мнению многих авторов данные по изменению E/Z отношений реагентов и продуктов во времени несут полезную информацию, однако механизм тогда становится настолько сложным, что существующие представления [48] об ответственности металлоциклобутанов за стереосостав требуют ряда дополнительных пояснений. Некоторые примеры процедур экстраполяции представлены на рисунках 1.1-1.4. По абсциссе, чаще всего, откладывают время (рис. 1.1), или конверсию реагента (рис. 1.3-1.4), а по оси ординат изменение отношения E/Z изомеров или содержание стереоизомера (рис. 1.3, 1.4)

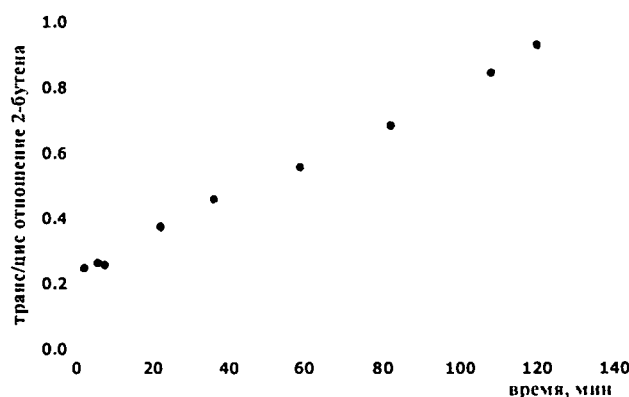
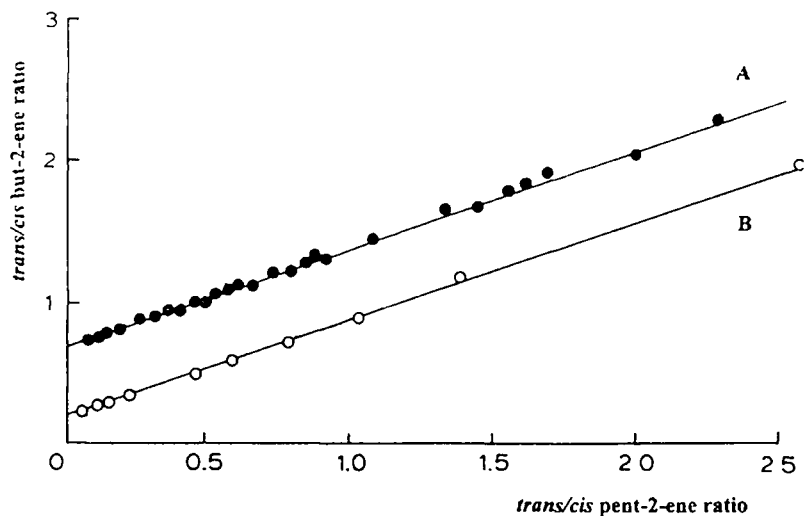
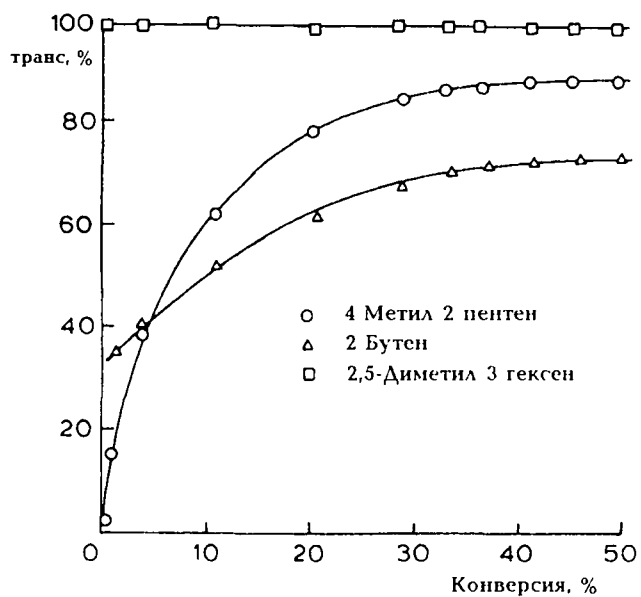


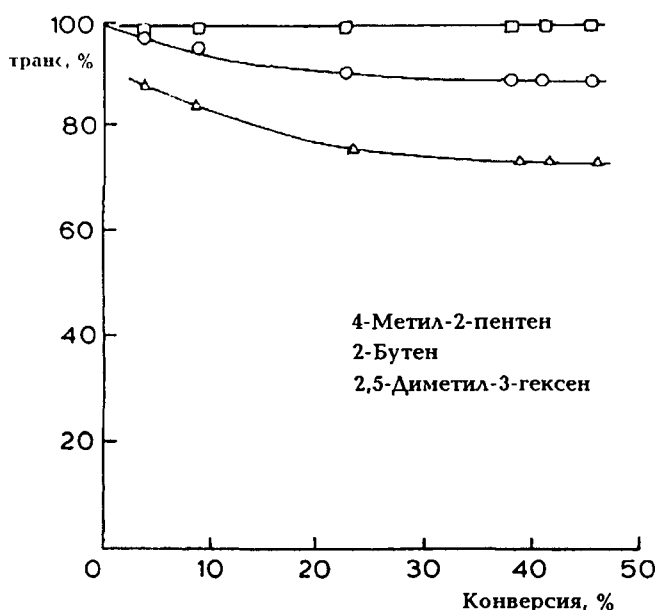
Рис. 1 Зависимость изменения E/Z отношения 2-бутена от времени реакции гомометатезиса Z-2,Z-8-декалдена. Катализатор  $\text{MoCl}_5(\text{PPh}_3)_2(\text{NO})/\text{Me}_2\text{Al-Cl}$ , (1.3.5) в хлорбензоле [98]



**Рис. 1.2** Зависимость изменения E/Z отношения 2-бутена от E/Z отношения 2-пентена при гомометатезисе *Z*-2-пентена. Катализатор А  $W(CO)_5(PPh_3)/EtAlCl_2/O_2$  (1/4/0.5) в хлорбензоле, катализатор В  $MoBr_2(PPh_3)_2(NO)_2/EtAlCl_2$  (1/6) в хлорбензоле [80]



**Рис. 1.3** Зависимость содержания L-изомеров в реакционной смеси от конверсии 4-метил-*Z*-2-пентена. Катализатор  $WCl_6/Bu_4Sn/Et_2O$  (1/2/2) в толуоле [96]



**Рис. 1.4** Зависимость содержания E-изомеров в реакционной смеси от конверсии 4-метил-Е-2-пентена. Катализатор:  $WCl_6 / Bu_4Sn / Et_2O$  (1/2/2) в толуоле [18].

При анализе данных по стереоселективности метатезиса линейных олефинов нужно учитывать, что в случае внутренних алкенов исходная конфигурация двойной связи может быть *Z* или *E*, а в случае  $\alpha$ -олефинов этого нет.

Отмечается, что стереоселективность продуктов метатезиса линейных олефинов зависит от природы реагента и каталитической системы.

В таблице 1.1 представлены литературные данные по стереоселективности гомометатезиса  $\alpha$ -олефинов при нулевой конверсии для различных каталитических систем. Видно, что в зависимости от каталитической системы пропилен дает от 33 до 54% *E*-стереоизомеров, примерно такие же значения (59%-*E*) наблюдаются и для продукта гомометатезиса 1-бутена.

Все остальные  $\alpha$ -олефины за исключением 3-метил-1-гексена приводят к образованию  $75 \pm 8\%$  *E*-стереоизомеров. Более низкое содержание *E*-стереоизомера (46 %) в продуктах метатезиса 3-метил-1-гексена приписан авторами отталкивающим взаимодействиям метильной группы в промежуточном *E*-металлциклобутановом интермедиате [86].

Что касается стереоселективности метатезиса внутренних олефинов, то основная часть работ посвящена гомометатезису *Z*- и *E*-2-пентена. Анализ результатов этих работ позволяет сделать следующий основной вывод, заключающийся в том, что стереосостав продуктов в начальный момент времени зависит от конфигурации исходной двойной связи, *Z*-2-пентен дает преимущественно *Z*-продукты, *E*-2-пентен – преимущественно *E*. А конкретная величина зависит от каталитической системы и условий проведения реакции (табл № 1 2)

Зависимость стереосостава продуктов гомометатезиса 2-пентена от природы переходного металла катализатора изучалось в работах Леконта с сотрудниками [80,87]. Авторами было установлено, что в ряду Cr - Mo - W в каталитических системах типа I-III наблюдается уменьшение в стереоселективности формирования *Z*-2-бутена из *Z*-2-пентена:

- (I)  $M(CO)_3(mes)/EtAlCl_2/O_2$ : Cr 69 %, Mo 63 %, W 56 %;  
 (II)  $M(CO)_5(PPh_3)/EtAlCl_2/O_2$ : Mo 63 %, W 58 %;  
 (III)  $MCl_2(PPh_3)_2(NO)_2/EtAlCl_2$ : Mo 83 %, W 69 %.

Таблица № 1.1 Содержание *E*-изомера в симметричном олефине  $RHC=CHR$  образующего в результате метатезиса  $\alpha$ -олефина  $RHC=CH_2$  при температуре 25°C.<sup>a</sup>

<i>I. R</i>	Каталитическая система	<i>E</i> , %	Источник
Me	$MoCl_2(PPh_3)_2(NO)_2/EtAlCl_2$	52±2	[80,81]
-	$W(CO)_5(PPh_3)/EtAlCl_2/O_2$	42±1	[82]
-	$W(CO)_6/CCl_4/h\nu$ (предв. облученная)	33	[83]
-	$Re_2O_7/\gamma-Al_2O_3$	44	[84]
-	$WO_3/SiO_2$	49	[84]
-	$MoO_3/SiO_2$	53	[84]
Et	$MoCl_2(PPh_3)_2(NO)_2/EtAlCl_2$	59±1	[80]
$Me(CH_2)_2$	$MoCl_2(PPh_3)_2(NO)_2/EtAlCl_2$	67±2	[80]
-	$Re_2O_7/CsNO_3/Al_2O_3$	67	[85]
$Me(CH_2)_3$	$Re_2O_7/CsNO_3/Al_2O_3$	71	[85]
-	$Mo(=CHCMe_2Ph)(=NC_6H_3-i-Pr_{2-2,6})(OCMe_3)_2/DME$	73	[52]
$Me(CH_2)_4$	$Re_2O_7/CsNO_3/Al_2O_3$	71	[85]
$Me(CH_2)_5$	$Re_2O_7/CsNO_3/Al_2O_3$	72	[86]
$Me(CH_2)_7$	$Mo(=CHCMe_2Ph)(=NC_6H_3-i-Pr_{2-2,6})[OCMe(CF_3)_2]_2/DME$	83	[52]
$Me_2CHCH_2$	$Re_2O_7/CsNO_3/Al_2O_3$	71	[86]
$Me_2CH(CH_2)_2$	$Re_2O_7/CsNO_3/Al_2O_3$	72	[86]
$Et(Me)CHCH_2$	$Re_2O_7/CsNO_3/Al_2O_3$	71	[86]
$Pr(Me)CH$	$Re_2O_7/CsNO_3/Al_2O_3$	46	[86]

Me <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub>	Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> /CsNO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	71	[86]
EtMe <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub>	Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> /CsNO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	71	[86]

<sup>a</sup> результаты экстраполированы к нулевой конверсии;

В большинстве случаев, Mo-содержащие катализаторы более стереоселективны, чем W-содержащие катализаторы. Однако максимальные значения стереоселективности наблюдаются для W-содержащих катализаторов (табл. № 1.2).

Таблица № 1.2

Каталитическая система <sup>a</sup>	для Z-2-пентена		для E-2-пентена		Источ- ник
	содержание <sup>b</sup> Z- %		содержание <sup>b</sup> E- %		
	2-бутена	3-гексена	2-бутена	3-гексена	
Cr(CO) <sub>3</sub> (mes)/EtAlCl <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	69				[80,8]
MoCl <sub>2</sub> (NO) <sub>2</sub> (py)/EtAlCl <sub>2</sub> <sup>e</sup>	~89	~73	~98	~100	[88]
MoCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO) <sub>2</sub> /EtAlCl <sub>2</sub>	83	69	92.5	96	[80,8]
MoBr <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO) <sub>2</sub> /EtAlCl <sub>2</sub>	83	70			[80,8]
MoCl <sub>2</sub> (NO) <sub>2</sub> (py)/Me <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	81	71			[80,8]
Mo(CO) <sub>5</sub> (PPh <sub>3</sub> )/EtAlCl <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	63				[80,8]
MoCl <sub>3</sub> /Me <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	82	73			[89]
W(=CPh <sub>2</sub> )(CO) <sub>5</sub> <sup>f</sup>	98 <sup>g</sup>	96 <sup>g</sup>	73	83	[90]
W(CO) <sub>6</sub> /CCl <sub>4</sub> /hν <sup>e</sup>	79		>95		[83]
WCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO) <sub>2</sub> /EtAlCl <sub>2</sub>	69	57	86	92	[80]
WCl <sub>6</sub> /R <sub>4</sub> Sn (R=Me, Bu, и т.д.)	64	50	81	82	[91]
WCl <sub>6</sub> /EtAlCl <sub>2</sub> /EtOH <sup>ж</sup>	62	50	54	61	[92]
WCl <sub>2</sub> (OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>n</sub> X <sub>n</sub> ) <sub>4</sub> /Et <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> (X=H, 4-Cl, 4-Me, 4-MeO)	58	45	58	79	[93] <sup>h</sup>
(X=2-Me, 2,4-Me <sub>2</sub> , 2,4,6-Me <sub>3</sub> )	58	45	39	60	[93]
[W]=CHCMe <sub>3</sub>	99	100	99.6	99.6	[95]
Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	72	50	77	89	[84]

<sup>a</sup> Растворитель: хлорбензол при 25°C для всех, кроме отмеченных особо.

<sup>b</sup> Начальные значения <sup>e</sup> 0°C. <sup>f</sup> В октане. <sup>g</sup> Скорректировано для 4% E изомера в исходном 2-пентене.

<sup>e</sup> Облученный <sup>ж</sup> В бензоле. <sup>h</sup> см. также [94]

В работе [93] отмечается, что при гомометатезисе *Z*-2-пентена катализируемого  $WCl_2(OAl)_4/Et_3Al_2Cl_3$  *Z/E* отношение в продуктах практически не зависит от природы и места заместителей в ароматическом кольце (табл. № 1 2). Но в случае гомометатезиса *E*-2-пентена, катализатор, имеющий орто заместитель(и) в ароксильном лиганде дает продукты с более низким содержанием *E*-изомера (табл № 1 2)

В таблице № 1.3 представлены литературные данные по стереоселективности гомометатезиса 2-алкенов с общей формулой  $RCH=CHMe$  для различных каталитических систем. Можно увидеть, что также как и в случае 2-пентена, образующийся при нулевых конверсиях 2-бутен имеет преимущественно *Z*-конфигурацию, когда исходный реагент - *Z*, и *E* когда реагент - *E*.

В случае  $Me_2CHCH=CHMe$ , продукт  $Me_2CHCH=CHCHMe_2$  - полностью *E* независимо от того, является ли реагент *Z* или *E*. В работе [85] сообщается, что при метатезисе линейных внутренних *Z*-олефинов  $RCH=CHR'$  на  $Re_2O_7/CsNO_3/Al_2O_3$ , содержание *E*-продуктов увеличивается с размером *R* или *R'*. Так, содержание *E*-изомера в 5-децене, полученном при метатезисе  $BuCH=CHR$ , уменьшается от 71 % до 67 % к 64 % когда *R* изменяется от *H* до *Me* к *Et*.

В отличие от стереоселективности при нулевых конверсиях реагентов, равновесные значения стереосостава продуктов не зависят от исходной конфигурации двойной связи внутреннего олефина. Так в работах Кальдерона [92] и Зовада [99] были определены равновесные значения для широкого ряда внутренних олефинов в присутствии каталитической системы  $WCl_6/EtAlCl_2/EtOH$  (табл. № 1.4).

Установлено, что для всех исследованных олефинов, кроме 2-бутена, равновесные значения содержания *Z*-изомеров колеблются от 14 до 21%. Для 2-бутена это значение несколько выше 25-29%

Большинство авторов [80,85,90,91,95,96,100-102] для объяснения результатов стереоселективности придерживаются механизма устойчивости промежуточного металлоциклобутанового интермедиата и принципа наименьшей энергии взаимодействия радикалов в данном комплексе. На сегодняшний момент эта теория является наиболее универсальной для объяснения большинства примеров стереоселективности линейных олефинов.

R	Cat <sup>a</sup>	для Z-RCH=CHMe		для E-RCH=CHMe		Лит.
		содержание <sup>o</sup> Z-		содержание <sup>o</sup> E-		
		%		%		
		2-бутена	RCH=CHR	2-бутена	RCH=C R	
Пропил	A	82		92		[87]
	B	56		56		[87]
	D	77		>95		[83]
	F		38			[85]
<i>i</i> -Пропил	A	70				[87]
	B	50		54		[87]
	C'	68	<1	>92	>99	[96]
	D	77		>95		[83]
Бутил	A			93		[87]
	B			56		[87]
	D	75		>95		[83]
	F		33			[85]
<i>i</i> -Бутил	D	79		>95		[83]
<i>t</i> -Бутил	A	69		89		[87]
	B	50		52		[87]
	A			92		[87]
Пентил	B			56		[87]
	C''		44 <sup>c</sup>		59 <sup>c</sup>	[97]
	E		0 <sup>c</sup>		100 <sup>c</sup>	[97]
	F		31			[85]
Гексил	F		30			[85]
Гептил	A'	83		68		[98]
	C	62				[98]
Фенил	A			89		[87]
Бензил	A			89		[87]
	B			55		[87]
Z-5-Гептенил	A'	80				[98]
	C	62				[98]

Е-5-Гептенил	А'			67		[98]
	С			67		[98]

<sup>4</sup>А MoCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO)<sub>2</sub>/EtAlCl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> А'. MoCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO)<sub>2</sub>/Me<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> В: W(CO)<sub>5</sub>(PPh<sub>3</sub>)  
/EtAlCl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>

С' WCl<sub>6</sub>/Me<sub>4</sub>Sn. С'' WCl<sub>6</sub>/Bu<sub>4</sub>Sn/Et<sub>2</sub>O. С''' WCl<sub>6</sub>/Ph<sub>4</sub>Sn. D W(CO)<sub>6</sub>/CCl<sub>4</sub>/hν F  
W(OPh)<sub>6</sub>/EtAlCl<sub>2</sub>.

Е Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/CsNO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. <sup>б</sup> Начальные значения. <sup>с</sup> Наблюдалось при метатезисе с 1-октеном.

Таблица № 1.4 Равновесное содержание Z-изомеров при метатезисе внутренних олефинов <sup>а</sup>.

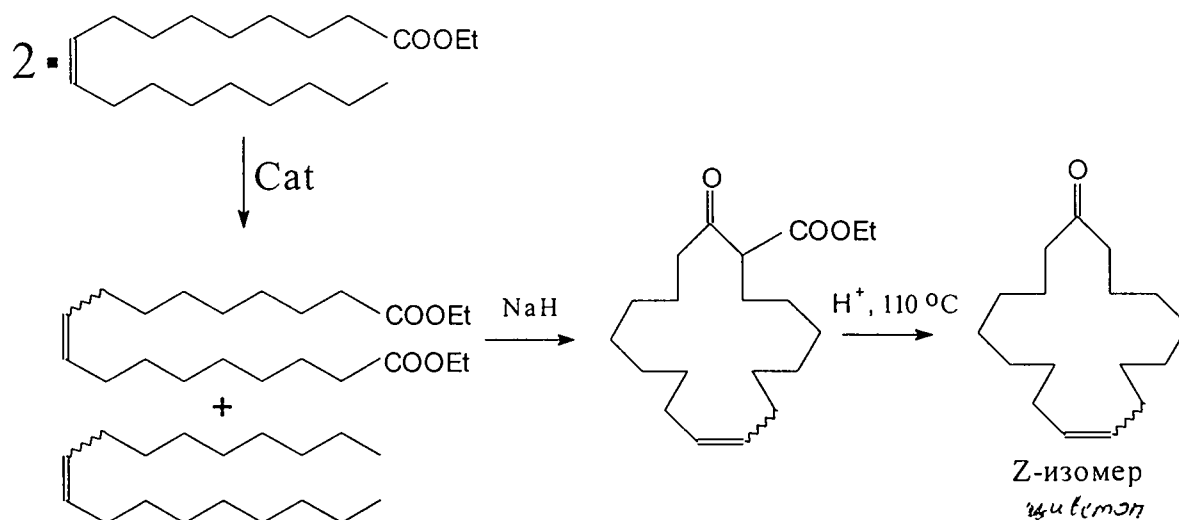
Исходный реагент <sup>б</sup>	Содержание Z-олефинов в равновесной реакционной смеси							
	%							
	2-бутен	2-пентен	2-гексен	3-гексен	2-гептен	3-гептен	4-октен	5-децен
Z-2-бутен	28							
Z-2-пентен	29	18		13				
Е-2-пентен	28	20		15				
Е-2-гексен	25		19				16	
2-гептен <sup>с</sup>	27				21			18
3-гептен <sup>с</sup>				14		15	17	
Е-5-децен								17
Среднее	27	19	19	14	21	15	17	18

<sup>а</sup> Катализатор: WCl<sub>6</sub>/EtAlCl<sub>2</sub>/EtOH (1/4/1) приготовлен в бензоле при 25 °С.

<sup>б</sup> Концентрация 1М, <sup>с</sup> Смесь Z и E изомеров.

Первые работы связанные с синтезом природных соединений в которых метатезис линейных соединений использовался как ключевая реакция появились в начале 70-х годов и, в основном, были направлены на синтез душистого вещества циветона- ненасыщенного макроциклического кетона C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>O с Z-конфигурацией двойной связи в 9-положении. Это соединение выделяют из цивета, который содержится в паховых железах африканских циветт, или виверр (самцов и самок) В 1972 году Ван Дам, Миттельмеер и Булхауэр открыли каталитическую систему WCl<sub>6</sub>-SnMe<sub>4</sub>, способную вести метатезис ненасыщенных эфиров [103]. На примере метатезиса (Z)-9-октадеценоата (этилового эфира оленновой кислоты) они

продемонстрировали принципиальную возможность вовлечения в эту реакцию ненасыщенных функциональных производных олефинов и тем самым открыли короткий путь к получению диэтилового эфира-9-октадецендиеновой кислоты- промежуточного продукта синтеза циветона (схема 1 10).



Следует отметить, что среди длинноцепных ненасыщенных кислот пожалуй лишь олеиновая и 10-ундецеленовая кислоты являются действительно доступным сырьем. Первую получают из оливкового масла, а вторую из касторового. В последствии эфиры олеиновой и 10-ундецеленовой кислот стали достаточно популярными объектами при использовании различных каталитических систем метатезиса [104-109].

Немного позже появились работы связанные с синтезом компонентов феромонов насекомых. Первыми публикациями (1975-1977) на эту тему были работы Росси [110,111] Купера и Штрека [112,113] и Накамуры с сотр., [114] В работе [110] был получен 9-трикозен в виде смеси E и Z изомеров сометатезисом 1-децена и 1-пентадецена в присутствии каталитической системы  $\{(C_6H_5)_3P\}_2Mo(NO)_2Cl_2 - C_2H_5AlCl_2$ . Чистый Z-изомер, который является главным компонентом полового феромона комнатной мухи (*Musca domestica*) [115], был выделен с помощью колоночной хроматографии на силикагеле с нитратом серебра. В этой же работе, взаимодействием 4-метил-1-пентена и 1-тетрадецена и последующим гидрированием продукта сометатезиса, с общим выходом 30% был получен 2-метилгептадекан - ПФ девяти видов семейства Arctiidae.

В работах Купера и Штрека [112,113] была показана, возможность получения компонентов феромонов с использованием сометатезиса линейных олефинов в присутствии гомогенных и гетерогенных катализаторов. В качестве гомогенных каталитических систем использовались  $(WCl_6/C_2H_5OH/C_2H_5AlCl_2$ ,  $Mo(NO)_2Cl_2[P(C_6H_5)_3]_2/C_2H_5AlCl_2$ , (n-

$C_4H_9)_4N [W(CO)_5Cl] / C_2H_5AlCl_2$  при температурах 20-50 °С (время реакции 25-240 мин) Из гетерогенных катализаторов были выбраны  $Re_2O_7/Al_2O_3$  и  $MoO_3/Al_2O_3$  (60-100 °С, 40-300 мин) В работе [112] были получены смеси стереоизомеров 9-трикозена (в качестве исходных олефинов использовались 1-децен и 1-пентадецен, или 9-октадецен, и 2-гексадецен), 14-нонакозена (исходные олефины: 1-гексадецен, 2-гексадецен), 13-нонакозена (исходные олефины: 1-тетрадецен, 2-октадецен), 13-гептакозена (исходные олефины: 1-тетрадецен, 2-гексадецен) и 2-метил-7-октадецена. (исходные олефины: 1-додецен, 7-метил-1-октен) Стереоизомеры с Z-конфигурацией двойной связи входят в состав ПФ (*Musca domestica*) и (*Musca autumnalis*), [115]. а Z-изомер 2-метил-7-октадецена является предшественником Z-7,8-эпокси-2-метилоктадекана- полового феромона непарного шелкопряда (*Lymantria dispar*) [116]. Выходы целевых продуктов составляли 10-13 %.

Накамура с сотрудниками [114] и Росси [111] использовали сометатезис 5-децена или 1-гексена с олеилацетатом и этиловым эфиром олеиновой кислоты, в присутствии  $WCl_6-SnMe_4$ , для синтеза 9-тетрадеценовых ацетатов, спиртов и альдегидов, Z-изомеры которых входят в состав большого числа половых феромонов отряда чешуекрылых

Данный подход значительно сокращал число стадий синтеза, при использовании доступного сырья, однако во всех опытах преимущественно образовывались термодинамически более выгодные E-стереоизомеры (до 80-84 %), тогда как природные феромоны содержат преимущественно или чистый Z-изомер В последствии продолжались попытки [49, 117-120] подобрать условия и каталитические системы, как гомогенные, так и гетерогенные, для существенного увеличения содержания Z-стереоизомеров в конечных смесях, однако все они оказались безрезультатными Содержание Z-изомеров не превышало 30-33 %.

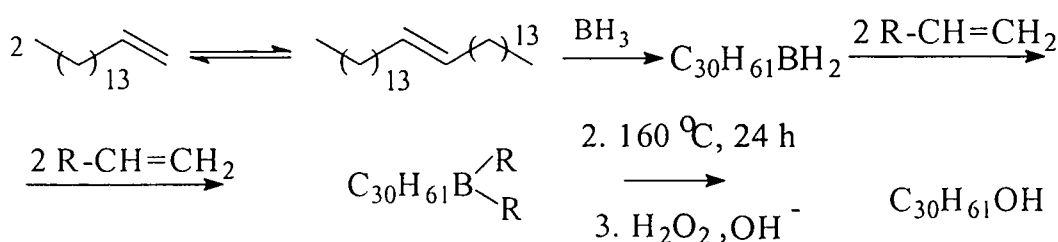
В 1980-1981 годах появились работы в которых стереосостав промежуточных соединений не играл ни какой роли, так как целевое природное соединение не имело двойной связи Эти работы были посвящены синтезу линейного насыщенного спирта триаконтанола (Тр) ( $n-C_{30}H_{61}OH$ )- эффективного стимулятора роста растений. Он впервые был найден в качестве компонента кутикулярного воска листьев люцерны (*Medicago sativa* L) в 1933 году [121]. В дальнейшем Тр находили и в листьях других растительных объектов (пшеница твердая, тритикале, чай, кендырь и др.[122]) Райс с сотрудниками [123], обнаружив свойство люцерны повышать урожайность многих сельскохозяйственных культур, показали, что активным веществом, стимулирующим рост растений, является Тр. В настоящее время этот регулятор роста растений находит широкое применение, поэтому разработка удобных и дешевых методов его синтеза весьма актуальна.

Ранее Тр получали восстановлением n-триакопановой кислоты, получаемой различными трудоемкими методами, например, из стеариновой кислоты [124]. Опубликованы и другие методы синтеза Тр, в том числе через металлоорганические соединения, но все они из-за очень низких выходов непригодны для промышленного использования [125,126].

Довольно сложным, на наш взгляд, является синтез, основанный на хлорангидриде лигноцереновой кислоты (C<sub>24</sub>) и 1-морфолино-1-циклогексене [127]. Он включает в себя 8 стадий и использует такие реагенты, как, диазометан, этандитиол и другие дорогостоящие реагенты.

Впервые синтез Тр с использованием метатезиса в качестве ключевой стадии был предложен японскими учеными [128]. Метод включает 3 стадии: 1. метатезис гексадецена-1, 2 гидроборирование-изомеризацию; и 3. окисление.

Схема 1.11

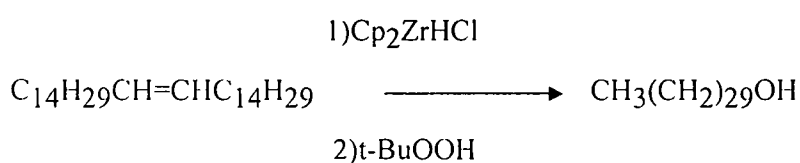


Метатезис 1-гексадецена проводили в присутствии каталитической системы WCl<sub>6</sub>/SnBu<sub>4</sub> - CH<sub>3</sub>CN, растворитель Cl<sub>2</sub>C=CClH, 80°C, 5 часов. В указанных условиях выход 15-триакоптана составлял 40-60%. Его структура была доказана с помощью озонлиза: единственным продуктом реакции был 1-пентадеканол, что указывало на отсутствие изомеризации в процессе метатезиса. Перевод олефинов с внутренней двойной связью в терминальное металлоорганическое производное, в принципе, возможно осуществить через гидроборирование, гидроалюминирование и гидроцирконирование.

Гидроалюминирование и гидроцирконирование 15-триакоптана авторам [128] осуществить не удалось. Гидроборированием с помощью BH<sub>3</sub> (раствор в ТГФ) или Si<sub>2</sub>BH и последующим окислением H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-NaOH продуктов реакции была получена смесь вторичного и первичного спиртов. В зависимости от условий реакции выходы их были 17-56% (втор-С<sub>30</sub>H<sub>61</sub>OH) и 51-15% (1-С<sub>30</sub>H<sub>61</sub>OH). Интересно отметить, что добавка α-олефинов на стадии моногидроборирования позволила повысить выход целевого спирта до 66%. Однако разделение изомерных спиртов оказалось невозможным, поэтому для выделения Тр смесь спиртов была этерифицирована уксусным ангидридом (в присутствии пиридина). Первичный ацетат был выделен с помощью адсорбционной колоночной хроматографии. Омыление его дало Тр с 47% выходом.

Интересные результаты в синтезе Тр были получены Гибсоном [129,130]. Ключевая стадия метатезиса 1-гексадецена была реализована на гомогенной системе  $WCl_6/SnMe_4$ . Исследуя продукты превращения, авторы обнаружили наличие примесей, связанных с протеканием побочной реакции – катонной изомеризации двойной связи и последующим сометатезисом. Добавка основания Льюиса – этил ацетата позволила снизить образование побочных продуктов. В результате была получена смесь *Z*- и *E*-15-триаконтена (выход 50%) с небольшой примесью (2-3 %) нонакозена и октакозена (2 %). Гидроцирконирование 15-триаконтена по методу Шварца [131]:

Схема 1.12



приводило к получению Тр (68 %), насыщенного углеводорода триаконтана (10 %) и небольшой примеси октакозанола и нонакозанола (0,4 % и 2,1 %, соответственно). Авторы отмечают, что чистота Тр зависит только от чистоты исходного триаконтена. Образование вторичных спиртов в процессе гидроцирконирования не происходит. Специально поставленный авторами эксперимент – гидроцирконирование 4-октена подтвердил 100%-ную селективность образования первичного спирта. Сравнение продуктов реакции с аутентичными образцами 2- и 3-октанола показало полное отсутствие последних.

Другой подход к синтезу Тр основан на сометатезисе ЦО с линейными (смотри раздел 1.1.4.3.1)

#### 1.1.4.2 Метатезис с замыканием цикла

Первым сообщением о метатезисе с замыканием цикла (RCM) является работа Зуека с соавторами [10] опубликованная в 1970 году и посвященная RCM 1,7-октадиена на каталитической системе  $[(C_6H_5)_3P]_2Cl_2(NO)_2Mo-(CH_3)_3Al_2Cl_3$ . Количество работ посвященных RCM различных субстратов весьма велико. В данном разделе мы проанализировали только те работы в которых осуществлен полный синтез природных соединений и обсуждаются вопросы связанные со стереохимией RCM. Первый пример синтеза природного соединения – экзальтолида (макроциклического лактона) был сообщен в 1980 Виллемином, [132], но RCM только недавно превратился в эффективную стратегию тонкого органического синтеза [133-135]. Интенсивное развитие этого направления связано, прежде всего, с совершенствованием катализаторов метатезиса толерантных ко многим функциональным группам. В основном это карбеновые комплексы Шрока, в частности,  $Mo(=CHCMe_2Ph)(=NC_6H_3-2,6-изо-$

$\text{Pt}_2[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$  (1), и Граббса:  $\text{Ru}(\text{=CHCH=CHPh})\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2$  (2) и  $\text{Ru}(\text{=CHPh})\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2$  (3), где Cy - циклогексил (рис 9). Хотя Ru-карбеновые комплексы 2, 3 часто показывают более низкие скорости по сравнению с 1 [136], особенно для субстратов со стерически объемными заместителями, их большая доступность и меньшая чувствительность к примесям приводит к тому, что подавляющее большинство исследователей, в последние годы, используют для RCM комплексы 2 или 3

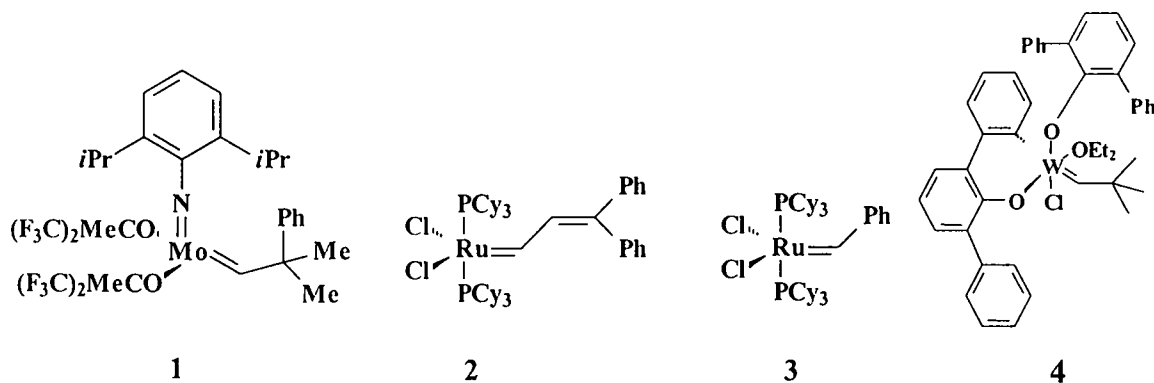
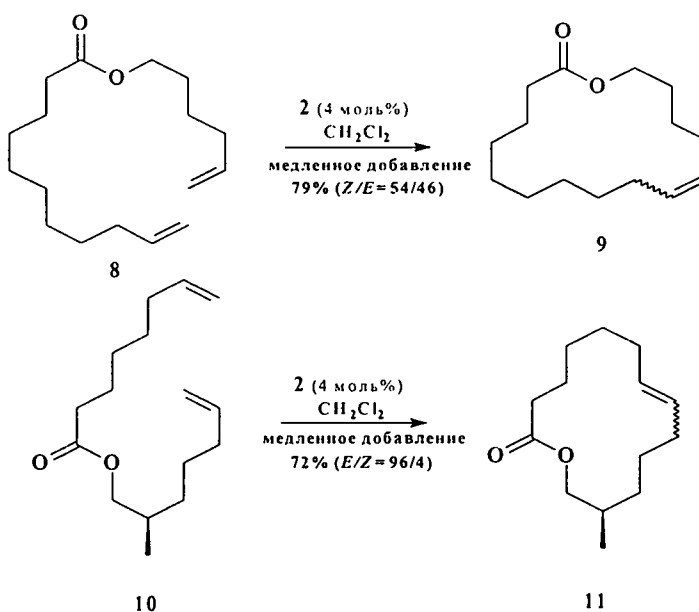
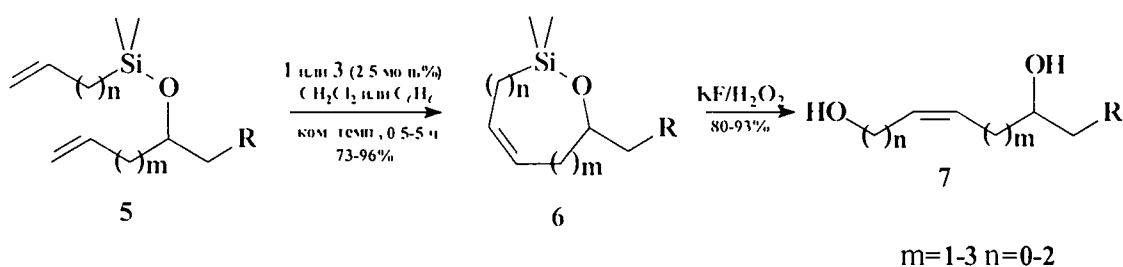


Рис. 1.5 Основные каталитические системы RCM применяемые при синтезе природных соединений.

Для RCM наряду с Mo- или Ru-содержащими комплексами использовались и комплексы других переходных металлов. Бассе и сотрудники получили и использовали W-содержащий (бис)арилоксильный карбеновый комплекс 4 [95]. Эта устойчивая, со стерически объемными лигандами, структура имеет  $d^0$  конфигурацию и проявляет каталитическую активность в различных реакциях метатезиса олефина, включая RCM [137].

Интересно использование RCM для стереоселективных синтезов линейных функциональных соединений. Так, в работе [138] приводится пример, в котором группировка, содержащая кремний, используется как уходящая (Схема 1.13). Силоксидиены 5 подвергались RCM в присутствии 1 или 3, с образованием гетероциклов 6 с размером кольца в 6-10 атомов, что обеспечивает Z-конфигурацию эндоциклической двойной связи. Последующее окислительное раскрытие кольца 6 по связи Si-C приводит к получению Z-олефиновых диолов 7 с превосходными выходами. Интересно, что RCM аллил- или бутенилсилилокси производных диенов 5 ( $n = 1,2$ ) количественно протекает в присутствии Ru-катализатора 3. Для циклизации более пространственно затрудненных субстратов с винилсилильными группами ( $n = 0$ ) был более эффективен Mo-комплекс 1

Схема 1.13.

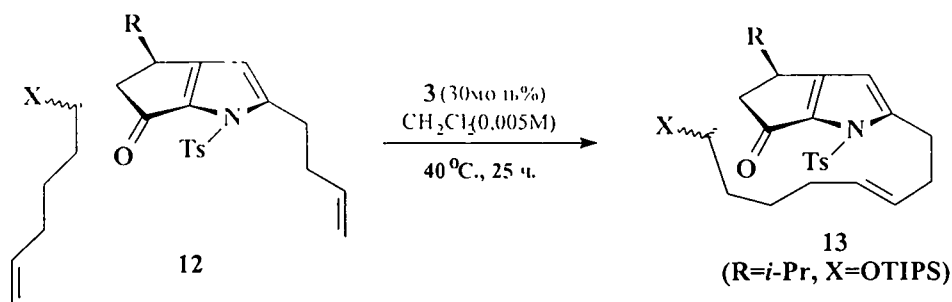


При синтезе макроциклических соединений конформационная предрасположенность исходных субстратов, также как и проведение реакции в разбавленных растворах благоприятствует внутримолекулярному метатезису. Широкий перечень макроциклических соединений, полученных с помощью RCM из нециклических предшественников, позволяет рассматривать данную стратегию как перспективную и конкурентноспособную по отношению к классическим подходам тонкой органической химии [139]

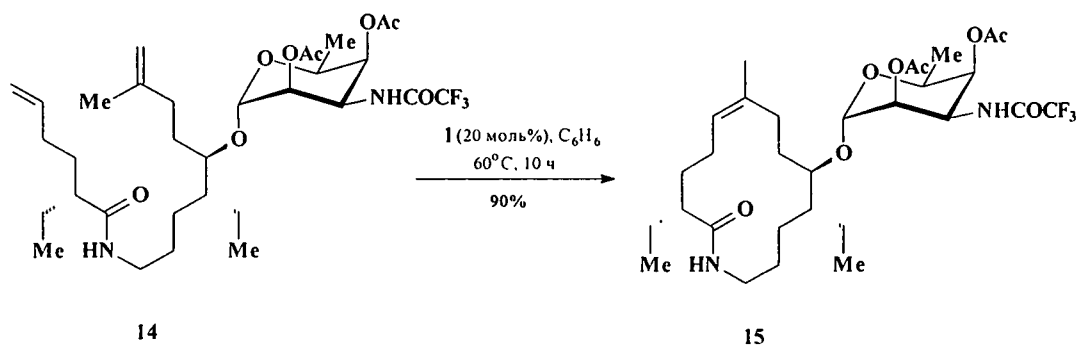
Схема 1.13 иллюстрирует метатезисную макроциклизацию нециклических диенов **8**. При медленном добавлении  $\alpha,\omega$ -диена **8** к **2** в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  протекает циклизация с образованием 16-членного лактона **9**, который является олефиновым предшественником экзальтолида - насыщенного лактона, ценного ингредиента парфюмерии [140]. Интересно, что RCM  $\alpha,\omega$ -диенового сложного эфира **10**, содержащего метильную группу, приводит к 14-членному лактону **11** с высокой стереоселективностью (96:4, E/Z), в отличие от почти статистического соотношения стереоизомеров, образующихся при циклизации **8**.

Если  $\alpha,\omega$ -двойные связи в субстрате разделены объемной группировкой, как, например в **12** (схема 1.14), то даже при очень сильном разбавлении (при X=H) основным продуктом является циклический димер. Однако, когда в **12** вводится объемный заместитель X=O-Si(i-Pr)<sub>3</sub> (OTIPS) трициклическое ядро розеофелина **13** было получено с хорошим выходом [141]

Схема 1.14.



Ховейда и сотрудники [142] предложили прямой синтез предшественника антифунгицидного агента (Sch 38516) **15** через RCM функционализированного нециклического диена **14** (схема 1.15) с использованием катализатора **1**. Причем конформационная предрасположенность диена **14** позволяла авторам получать чистый *Z*-изомер **15**. Схема 1.15



Несколькими группами исследователей на основе RCM был синтезирован биологически активный природный антиканцероген эпотилон и его производные. Первыми о синтезе макроциклического скелета эпотилона сообщили Николау и сотрудники (Схема 1.16) [143,144]. RCM диена **16** имеющего незащищенную гидроксильную группу в С-7-положении с использованием Ru-катализатора **3**, в разбавленном растворе хлористого метилена, привела к 16-членному макроциклическому *Z*-олефину **17** (75%) с выходом 50 %. Следует отметить, что этот способ особенно удобен для синтеза различных функциональных производных эпотилона **19** (схема 1.17). Таким способом Данишевски с сотрудниками (схема 1.17) [145] было синтезировано большое число производных эпотилона **19** и проведены их биологические испытания. Циклизация большинства функционализированных диенов **18** в присутствии **3** давала 16-членные макролактоны типа **19**, имеющие преимущественно *E*-эндоциклическую двойную связь. Только при X =  $\alpha$ -OTBS, Y = O, R = TBS в продуктах реакции преобладал *Z*-стереоизомер (*Z/E* = 1/1) (схема 1.17)

Схема 1.16.

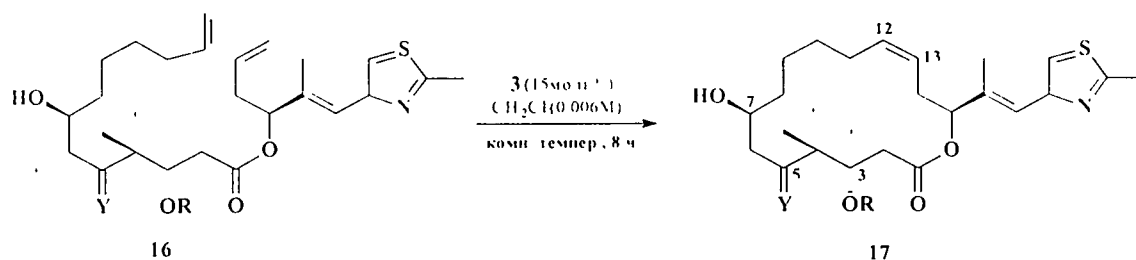
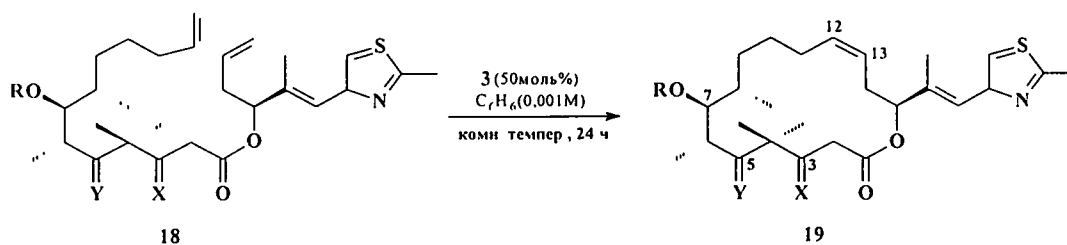


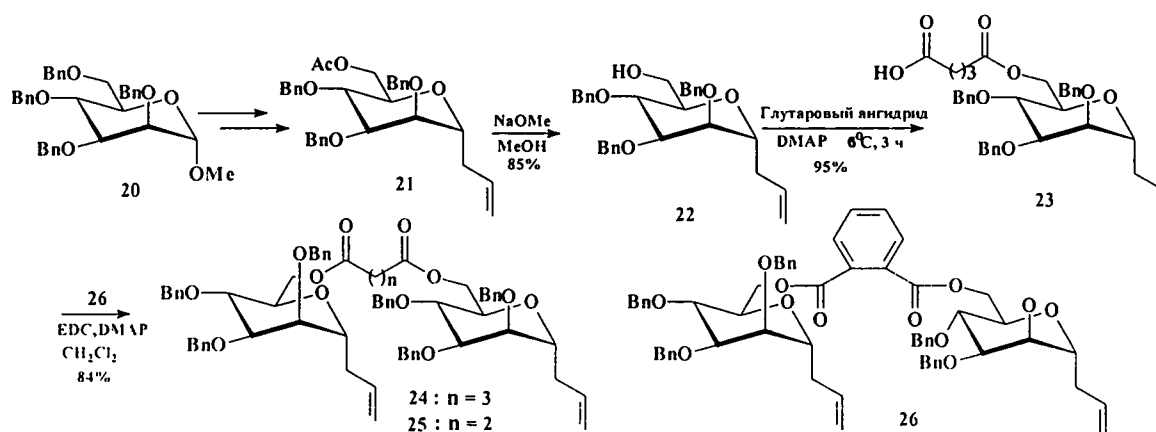
Схема 1.17



X = $\alpha$ -OH, Y = $\alpha$ -OTPS, R = TBS	86 % (Z/E = 1/3)
X = $\alpha$ -OTES, Y = $\alpha$ -OTPS, R = TBS	80 % (Z/E = 1/5)
X = $\alpha$ -OTBS, Y = O, R = TBS	86 % (Z/E = 1.7/1)
X = $\alpha$ -OH, Y = O, R = H	65 % (Z/E = 1/2)
X = $\beta$ -OH, Y = $\alpha$ -OTPS, R = TBS	81 % (Z/E = 1/9)
X = $\beta$ -OH, Y = O, R = TBS	88 % (Z/E = 1/2)

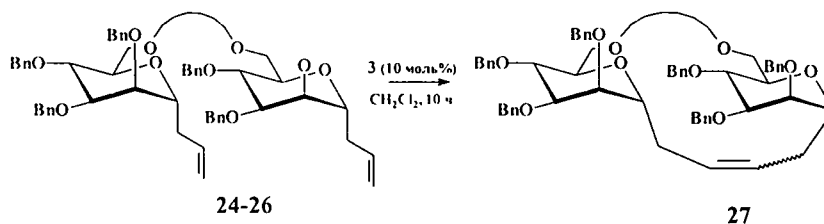
В одной из недавних работ [146] рассматривается применение RCM для синтеза С-бутенил связанных гомо- или гетеро- дисахаридов 27. Использование предварительного связывания двух различных молекул сахаридов с помощью, например, глутарового, сукцинового или фталевого ангидридов (схема 1.18) и дальнейшая внутримолекулярная циклизация аллильных дисахаридов 24-26 позволяет получать целевой продукт 27 с высокой селективностью (схема 1.19), в отличие от кросс-метатезиса не связанных молекул, дающего нежелательные гомодимеры.

Схема 1.18



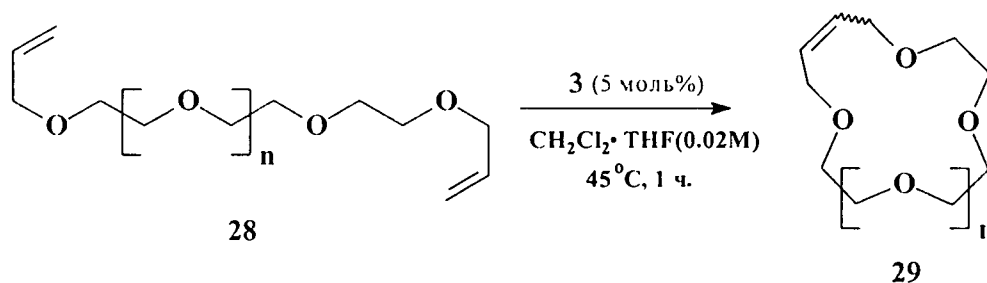
Изучался эффект влияния различных соединительных молекул (глугарил, сукцинил, и фталенил) на *Z/E* отношения продуктов RCM. Когда использовался более жесткий спейсер-фталеновая группа, количество *Z*-изомера **27** увеличивалось.

Схема 1 19



Интересные результаты по стереоселективности RCM были получены при макроциклизации  $\alpha,\omega$ -диеновых эфиров типа **28** (схема 1.20), которая приводит к смеси стереоизомеров краунэфиров **29** с соотношением *Z/E* = 38/62. Если реакция ведется в присутствии  $\text{LiClO}_4$ , то макроциклический краунэфир, имеющий в кольце 4 атома кислорода и 10 атомов углерода, содержит только *Z*-изомер, который формируется с практически количественным выходом (Схема 1.20) [147].

Авторы полагают, что координация линейного эфира **28** вокруг иона лития обеспечивает благоприятную конформацию, увеличивая тем самым стерео- и хемоселективность. Следует отметить, что из многих апробированных ионных соединений лишь  $\text{LiClO}_4$  обеспечивал количественное превращение диена **28** в *Z*-изомер циклического краунэфира **29**. Схема 1 20.



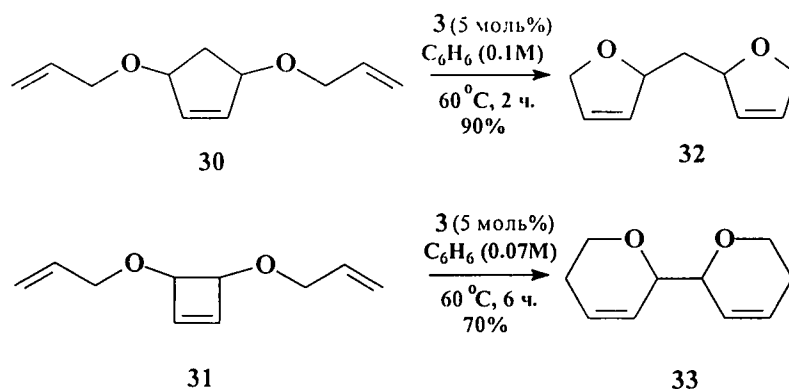
$n = 1$ , отсутствие нонного в-ва; 39 % (38:62 *Z/E*)

$n = 1$ ,  $\text{LiClO}_4$  (5 эквив.); > 95 % (100:0 *Z/E*)

Для формирования бициклических систем недавно была предложена [148] новая стратегия, в которой метатезисное размыкание кольца циклоолефинов, содержащих две алкенильные боковые группы чередуется с RCM, так называемым “тандемным” способом. Как показано на схеме 1 21, реакция бис(алкенильных) эфиров типа **30** или **31** в присутствии карбенового комплекса **3** позволяет получать соответствующие бициклические продукты **32** и **33** с хорошими выходами. Для малонапряженных 6-8 членных циклоолефиновых систем часто наблюдался конкурентный межмолекулярный метатезис. Этого нежелательного

направления удалось избежать проведением реакций в разбавленных растворах или использованием субстратов, имеющих заместитель в  $\beta$ -положении двойной связи в боковой цепи [148]

Схема 1 21



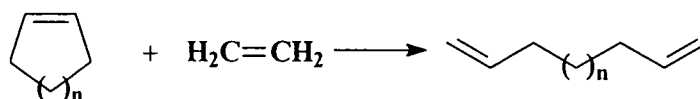
Указанный подход позволяет осуществить синтез интересных соединений неожиданным способом отличным от традиционных методов тонкой органической химии.

В последние два года RCM, получив всеобщее признание, как удобный синтетический метод, переживает некий «бум», так как количество научных работ растет в геометрической прогрессии [149-156].

### 1.1.4.3. Сометатезис циклоолефинов и циклооктадиена (ЦОД) с линейными олефинами

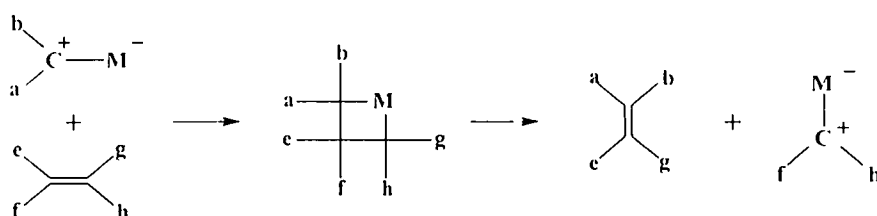
#### 1.1.4.3.1. Сометатезис циклоолефинов с линейными олефинами

Первым сообщением о сометатезисе ЦО с алкенами является патент 1966 года фирмы Phillips Petroleum Company [9], в котором описывается метатезис циклопентена (ЦП) и циклооктена (ЦОЕ) с этиленом (схема 1.22). Процесс протекал на каталитической системе  $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Al}_2\text{O}_3$  при температуре  $125^\circ\text{C}$  и давлении этилена 69 атмосфер и приводил к образованию  $\alpha,\omega$ -диенов (схема 1. 22)



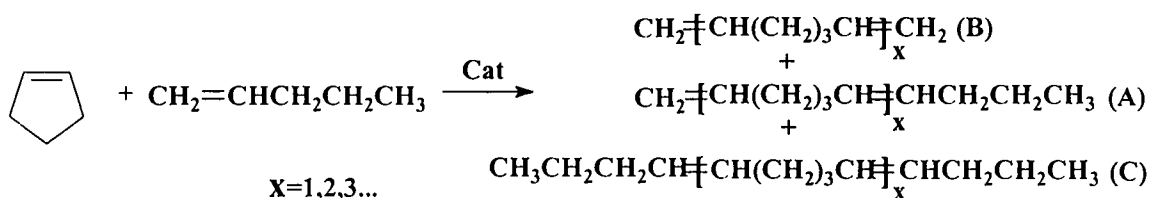
В 1971 году Эриссоном и Шовеном была опубликована одна из первых научных работ посвященная сометатезису ЦО с линейными олефинами [16]. В работе рассматривался сометатезис ЦП, ЦГн, ЦОЕ, циклооктадиена и циклододекатриена с внутренними и  $\alpha$ -олефинами на каталитических системах  $\text{WOCl}_4/\text{Sn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4$  и  $\text{WOCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ . Основное внимание авторы уделили хемосоставу продуктов сометатезиса. Так при сометатезисе ЦП с 2-пентеном при мольном отношении ЦП:2-пентен.  $\text{WOCl}_4:\text{Sn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4=360:360:1.0:3$





Влияние температуры и мольного соотношения исходных реагентов на селективность сомегазиса ЦП с 1-пентеном было исследовано Кейли и Кальдероном в работе [41]. Установлено, что на каталитической системе  $\text{EtAlCl}_2/\text{WCl}_6/\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{OH}$  при понижении температуры увеличивается содержание несимметричных продуктов (ряд А:  $\text{C}_{10}, \text{C}_{15}, \text{C}_{20}$  и т.д., схема 1.25), а на системах  $\text{EtAlCl}_2/\text{WCl}_6/\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  и  $\text{Et}_2\text{AlCl}/\text{WCl}_6/\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  наоборот количество несимметричных полиенов уменьшается (табл. №7).

Схема 1.25



Достаточно сложно провести корректное сравнение данных результатов, так как они получены при разных значениях конверсии ЦП. Тем не менее при  $0^\circ\text{C}$  отмечается общая тенденция уменьшения селективности несимметричных продуктов (ряд А) при увеличении исходного мольного отношения 1-пентен/ЦП от 0.77:1 до 4.7:1 (табл. № 1.5)

Таблица 1.5. Превращение ЦП в полиены (%)

Опыт ( $^\circ\text{C}$ )	Мольное отношение 1-пентен ЦП	Непрореаги- ровавший ЦП	ЦП в несимм. полиенах: $\text{C}_{10}, \text{C}_{15}, \text{C}_{20},$ $\text{C}_{25}$	ЦП в других продуктах (В и С)	селективность несимм. полиенов %
1 ( $0^\circ$ )	0.77/1	21	67.5	11.5	85.4
1 ( $25^\circ$ )	0.77/1	67	18.0	15.0	54.5
2 ( $0^\circ$ )	2.4/1	67	26.6	6.4	80.6
2 ( $25^\circ$ )	2.4/1	72	21.2	6.8	75.7
3 ( $0^\circ$ )	4.7/1	70	11.1	18.9	36.6
3 ( $25^\circ$ )	4.7/1	58	22.9	19.1	54.7
4 ( $0^\circ$ )	4.7/1	64	12.3	23.7	34.1
4 ( $25^\circ$ )	4.7/1	54	27.7	18.3	60.5

**Опыт 1** бензол 50 %,  $\Gamma\text{ADC}/\text{WCl}_6/\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , 30 мин

**Опыт 2** без р-теля,  $\Gamma\text{ADC}/\text{WCl}_6/\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , 30 мин

**Опыт 3:** бензол 50 %,  $\Gamma\text{ADC}/\text{WCl}_6/\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , 60 мин

**Опыт 4.** бензол 50 %:  $\text{DEAC}/\text{WCl}_6/\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , 60 мин

В работе [157] изучен сометатезис ЦОЕ с 1-гексеном. Авторы исследовали влияние природы каталитической системы и мольного отношения ЦОЕ:1-гексеном на селективность сометатезиса. В этой же работе впервые приводятся данные по стереоселективности сометатезиса. Сообщается, что при сометатезисе Z-ЦОЕ с 1-гексеном (мольное соотношение ЦОЕ/1-гексен = 1:2, каталитическая система  $\text{WCl}_6/\text{EtOH}/\text{EtAlCl}_2$ , температура  $25^\circ\text{C}$ ) и конверсии ЦОЕ 70 % образуется смесь изомерных 1,9-тетрадекадиенов стереосостава – Z/E = 45/55 %.

Таким образом, количество работ по сометатезису ЦО невелико, а данные по стереоселективности практически отсутствовали до работ, начатых в начале 1990-х годов В.И.Быковым и Е.Ш.Финкельштейном. В дальнейшем было показано, что сометатезис ЦО с линейными олефинами является перспективным методом для получения различных природных соединений [158-162].

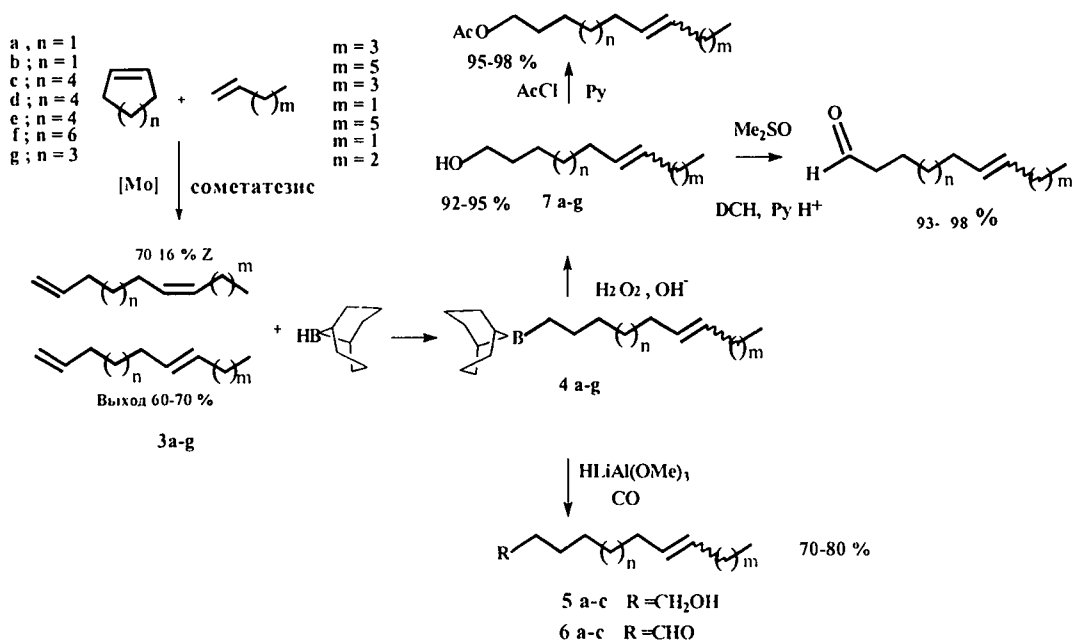
Первый патент *Fillips Petroleum Co.*, посвященный синтезу 9-додеценилацетата и 9-тетрадеценилацетата, на основе сометатезиса ЦОЕ с 1-бутеном или 1-гексеном соответственно, появился в 1987. [161]. В патенте [161] приведена следующая схема их получения: диспропорционирование ЦОЕ и  $\alpha$ -олефинов дает 1,9-алкадиены, которые металлируются с образованием 1-металло-9-алкена. Последний окисляют и этерифицируют в 9-алкенильные эфиры. Сометатезис, проводили в присутствии гетерогенных Mo-оксидных катализаторов. Выход целевых 1,9- алкадиенов составлял от 5 до 10%. Металлирование 1,9- додекадиена диизобутилалюмогидридом, с последующим окислением кислородом алюминийорганического производного и этерификацией полученного спирта уксусной кислотой был получен с 65%-ным выходом 9-додеценилацетат в виде смеси стереоизомеров неуказанного состава

По аналогичной схеме в патенте [162] осуществлен синтез ненасыщенных альдегидов, некоторые из которых входят в состав феромонов семейства совок *Heliothis Zea* и *Heliothis verescens*. Для получения альдегидов спирты окисляли в альдегид пиридиний хлорхроматом. К сожалению в патенте не приведены данные по стереоселективности

Систематическое исследование сометатезиса ЦО с линейными олефинами с целью разработки нового подхода к синтезу полиенов и их моно- или бифункциональных производных, в том числе для синтеза природных соединений, было начато в начале 90-х годов В.И.Быковым и Е.Ш.Финкельштейном [158-160]. Для получения заданной структуры

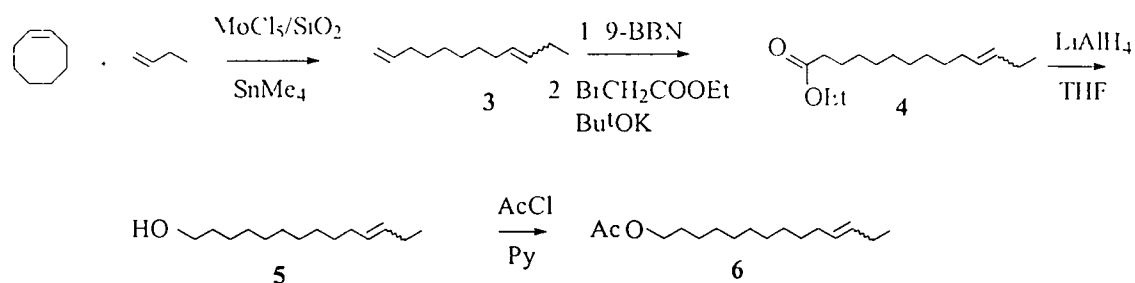
авторы использовали следующую методологию: общая длина цепочки определяется исходным  $\alpha$ -олефином и ЦО, а положение двойной связи по отношению к функциональной группе – размером кольца исходного ЦО. Были исследованы реакции с участием  $\alpha$ -олефинов  $C_4$ - $C_8$  и ЦО  $C_5$ - $C_{10}$  [158,160]. В качестве катализатора использовалась, разработанная авторами, [47] гетерогенная система  $MoCl_5/SiO_2-SnMe_4$ . Выходы целевых 1, $\Delta$ -диенов достигали 60-70%. В работах [158,160] сообщается, что на основе 1, $\Delta$ -диенов были получены различные ненасыщенные, с преимущественно Z-конфигурацией двойной связи, ацетаты и альдегиды, являющиеся компонентами феромонов насекомых более, чем 600 видов насекомых вредителей отряда Чешуекрылых (схема 1.26).

Схема 1.26



В работе [163], те же авторы, предложили новый синтез (Z+E)-11-тетрадеценил ацетатов – полового феромона листовертки всеядной (*Archips Podana*), основанный на сометатезисе ЦОЕ с 1-бутеном, с последующим удлинением 1,9-додекадиена на два углеродных атома и одновременной функционализацией, и перемещением двойной связи из 9 в 11 положение. Надо отметить, что по данным различных работ [164] активный природный феромон содержит смесь стереоизомеров 11-тетрадеценил ацетата Z/E от 50/50 до 63/37, причем последний проявляет большую эффективность [165]. Необходимый стереосостав (Z/E=63/37) авторам удалось получить в результате стереонаправленной стадии сометатезиса ЦОЕ с 1-бутеном. Дальнейшее удлинение и функционализация смеси 1,(Z+E)-9-додекадиенов проводилась с помощью региоселективного гидроборирования и взаимодействия соответствующего борана с этиловым эфиром бромуксусной кислоты (выход 60%). Затем полученный, этиловый эфир (Z+E)-11-тетрадеценовой кислоты восстанавливали

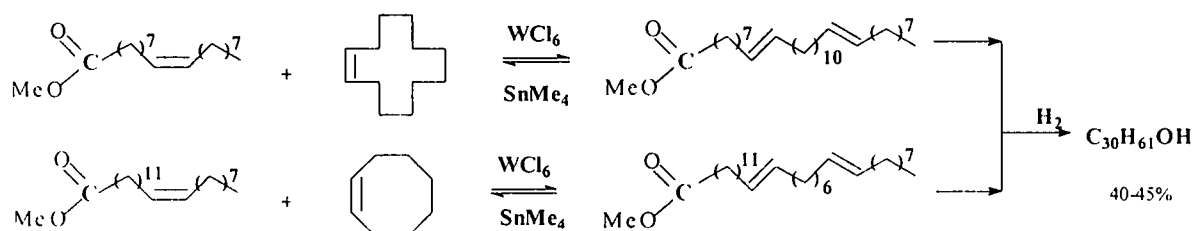
а помидридом лития (выход 95 %), а полученный спирт (5) ацетилировали хлористым ацетилом в прису гетвин пиридина (выход 95-98 %) (схема 1.27)



Таким образом на основе сометатезиса ЦО с  $\alpha$ -олефинами можно синтезировать широкий спектр моноеновых компонентов, которые входят в состав феромонов большого числа насекомых – вредителей отряда Чешуекрылых.

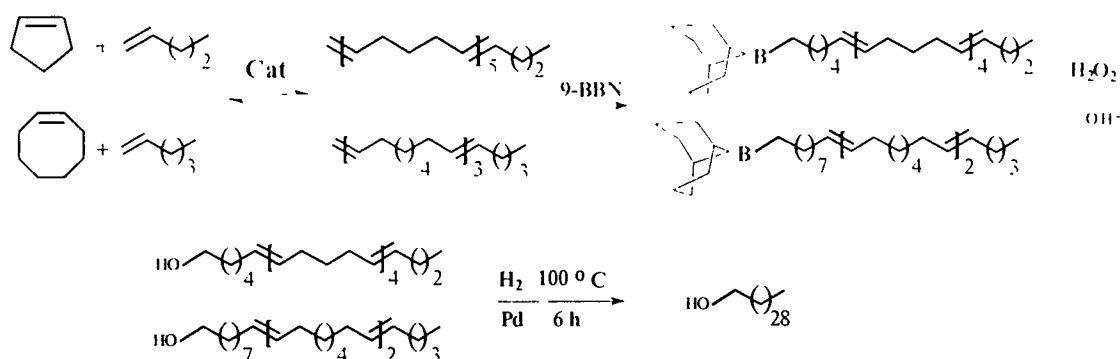
Другое направление использования сометатезиса циклоолефинов с линейными связано с синтезом триактанола.

Этот подход был впервые использован Виллемином в 1983 году [166]. Сометатезис метилолеата с циклододецеиом или метилэруката с циклооктеном [166], приводит к эфирам ненасыщенных жирных кислот состава  $\text{C}_{30}$  восстановление которых (эфирной группы и двойных связей) приводит к триактанола (схема 1.28).



Этим синтезам, несмотря на их кажущуюся простоту, присущи общие недостатки метатезиса функциональных производных олефинов. К ним относятся. ограниченный выбор каталитических систем, их малая активность и стабильность. Но главный недостаток - это крайне низкие числа оборотов, что сводит на нет преимущества использования реакций метатезиса

Быковым и Финкельштейном [159] была разработана новая схема получения полиеновых спиртов различной длины на основе сометатезиса ЦО с  $\alpha$ -олефинами и последующего гидроборирования-окисления полиенов с одной концевой связью. В зависимости от исходного  $\alpha$ -олефина и степени внедрения ЦО можно получать длинноцепные спирты, как с четным, так и с нечетным числом атомов углерода. Сочетание ЦП/1-пентен и ЦОЕ/1-гексен приводило к ненасыщенным полиенам с длиной углеводородной цепи  $\text{C}_{30}$ , а из них, после гидроборирования-окисления и гидрирования на палладиевом катализаторе был получен Тр (схема 1.29):



Следует отметить, что при таком подходе в метатезис вовлекается углеводородное сырье и это позволяет осуществлять процесс сометатезиса с высокой эффективностью.

#### 1.1.4.3.2. Сометатезис цоклооктадиена (ЦОД) с линейными олефинами

Первые патенты по сометатезису ЦОД с линейными олефинами были получены фирмами Phillips Petroleum Co и Shell Oil Co [167,168]. Эти патенты посвящены этенолизу ЦОД в присутствии гетерогенных катализаторов. Так в в патенте [168] при использовании алюмокобальтмолибденового катализатора при температуре 150 °С, давлении этилена 70 ат конверсия ЦОД составляла 10% и с выходом 15 % был получен 1,5гексадиен. В присутствии алюмомолибденового актализатора [167] конверсия ЦОД составляла 20 % и суммарный выход 1,5-гексадиена декатриена 9,3 % (T=120 °С. давление этилена 42 ат). Наилучшие результаты получены при использовании WO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> кагализатора [169]. При температуре 364 °С и давлении этилена 14-34 ат конверсии ЦОД 99-100 % выход 1,5гексадиена достигал 87%. В 1991 Hoechst Co получила патент [170] на этенолиз ЦОД с использованием закрепленного на поверхности силикагеля или окиси алюминия MeReO<sub>3</sub>. Этот катализатор давал 72 % выход 1.5гексадиена при температуре 35 °С и давлении этилена 15 ат. В патентной и научной литературе отсутствуют сведения об использовании этенолиза ЦОД для синтеза природных соединений.

Сометатезису ЦОД с 1-гексеном , с целью получения полового феромона бабочки розового коробочного червя *Pectinophora gossypiella*, посвящено всего три патента Phillips Petroleum Co [171-173]. Следует отметить, что патенты [171 и 172] отличаются между собой лишь названием, поэтому проанализируем данные двух патентов. В патентах [171,172] приведено всего четыре примера сометатезиса ЦОД и 1-гексена. Три примера с использованием каталитической системы (CO)<sub>5</sub>W=COMePh/CCl<sub>4</sub> и один с использованием алюмокобальтмолибденового катализатора При использовании карбенового комплекса вольфрама при температурах 84-92 °С конверсия ЦОД составляла 50-57 % , при селективности 26-31 % выход целевых 1,5,9-тетрадекатриенов составлял 15-16 % . а

стереоселективность (содержание *ZZ*-изомера) не превышала 38 %. При использовании атомокобальтмолибденового катализатора конверсия ЦОД составляла 16 % . при селективности 38 %, выход целевых 1,5,9-тетрадекатриенов составлял 6 %.

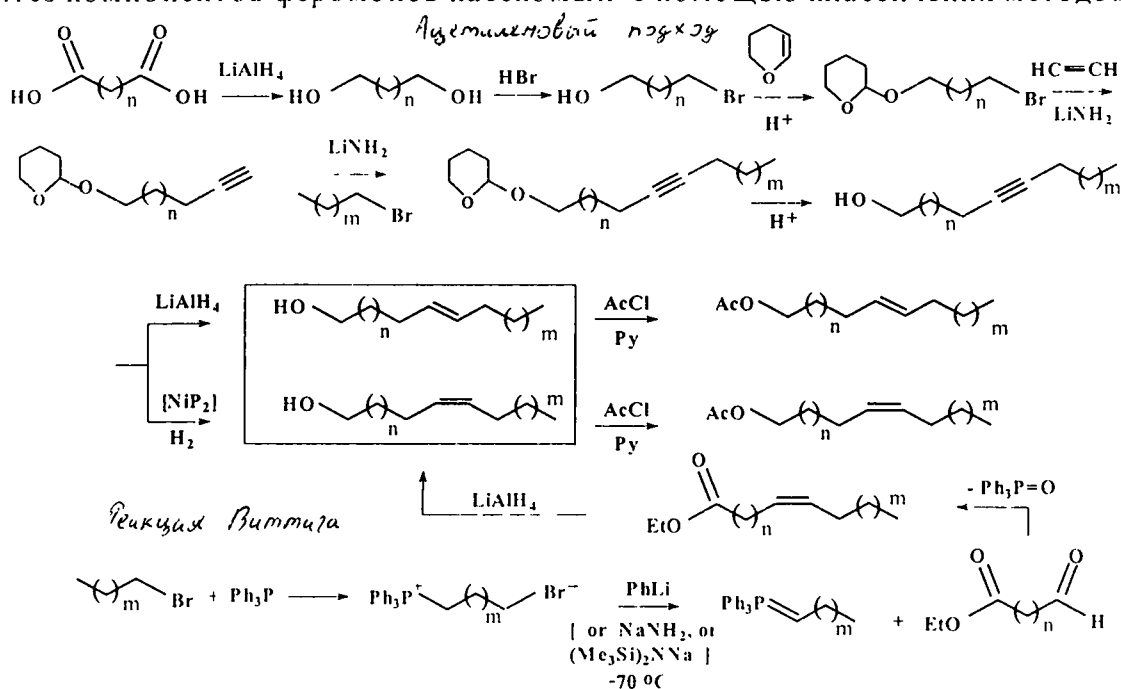
В дальнейшем смесь триенов гидрометалировали и использовали  $C_2$ -синтоны для наращивания углеводородной цепи и введения функциональной группы. Патент [173] направлен на повышение содержания *ZZ*-изомера, так как природный феромон содержит 60 % *Z,Z*,11-гексадекаденил ацетата (смотри раздел 2.2). Максимальное значение содержания *ZZ*-изомера (54 %), достигнуто при использовании крупнопористого атомокобальтмолибденового катализатора Davison G57 с объемом пор 1  $cm^3/g$  при температуре 200 °C (выход 9 %)

### 1.1.5. Краткие сведения о классических методах синтеза феромонов насекомых.

Среди многочисленных сигнальных веществ, используемых насекомыми наиболее изученными являются половые феромоны (ПФ). ПФ насекомых отряда чешуекрылых, как правило, представляют собой ненасыщенные длинноцепные ацетаты, спирты, альдегиды реже сложные эфиры, кислоты, эпоксиды, а ПФ отряда двукрылых содержат ненасыщенные углеводороды. Перечисленные соединения состоят из смесей *Z* и *E* изомеров определенного состава, либо чистых *Z*- или *E*-изомеров. При этом подавляющее большинство экономически значимых феромонов содержат преимущественно или только *Z*-изомеры.

Как правило, синтезы ПФ так же как и других еновых соединений, основаны на *Z*-стереоселективных вариантах реакции Виттига [111, 139, 174,175] или превращении тройной связи в *Z*- или *E*- двойную [111, 139, 174, 175] (схема 1.30)

Синтез компонентов феромонов насекомых с помощью классических методов



Применение гексаметилдисилазида натрия ( $-78^{\circ}\text{C}$ ) в реакции Виггига позволяет получать Z-изомеры с чистотой 98 % [176]. При парциальном гидрировании ацетиленовых соединений, с использованием "P-2 Ni-en"[177] или катализаторов Линдлара при низкой температуре [175], стереоселективность возрастает до 99 %. Примерно такие же значения стереочистоты наблюдались при гидроборировании алкинов 9-BBN с последующим протонолизом [178] или карбокуприровании ацетиленовых соединений [179]. При восстановлении ацетиленовых соединений  $\text{LiAlH}_4$  образуются E-стереоизомеры.

Классические методы синтеза тех компонентов феромонов, которые получены в данной работе подробно изложены в обзорах [111, 139, 174, 175].

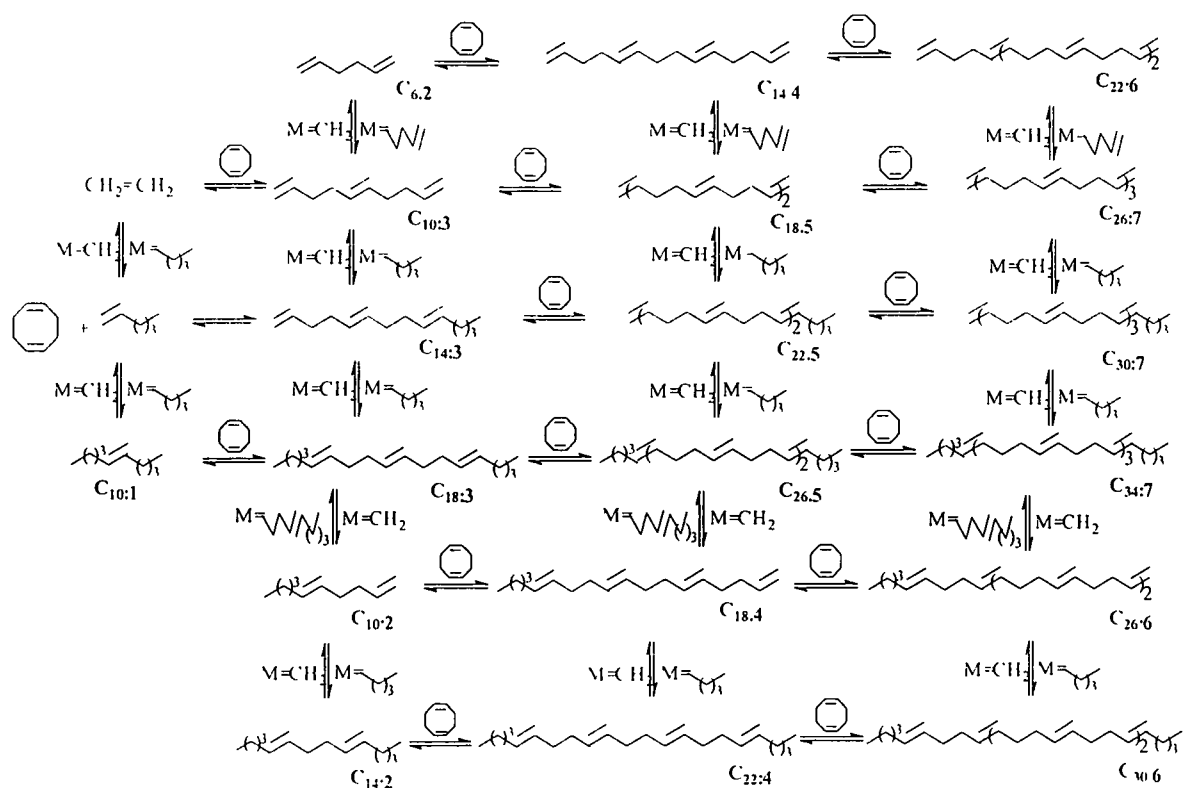
## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 2.1. Сометатезис ЦОД с 1-гексеном с целью получения смеси 1,Z-5,Z-7- и 1,Z-5,E-7-тетрадекатриенов необходимого стереосостава.

Как отмечалось в литературном обзоре используя сометатезис ЦОД и 1-гексена как ключевую стадию можно синтезировать смесь 1,Z-5,Z-7- и 1,Z-5,E-7-тетрадекатриенов. Стереосостав этой смеси зависит от природы каталитической системы и условий проведения сометатезиса. В данном разделе будут рассмотрены результаты сометатезиса ЦОД и 1-гексена в присутствии  $\text{MoCl}_5/\text{SiO}_2\text{-SnMe}_4$ , которая зарекомендовала себя как универсальная, активная стабильная гетерогенная система, позволяющая легко отбирать пробы катализата и контролировать процесс (хемо- и стереоселективность) в зависимости от изменения условий реакции ( время , конверсия ЦОД, мольное отношение субстратов, температура природа растворителя).

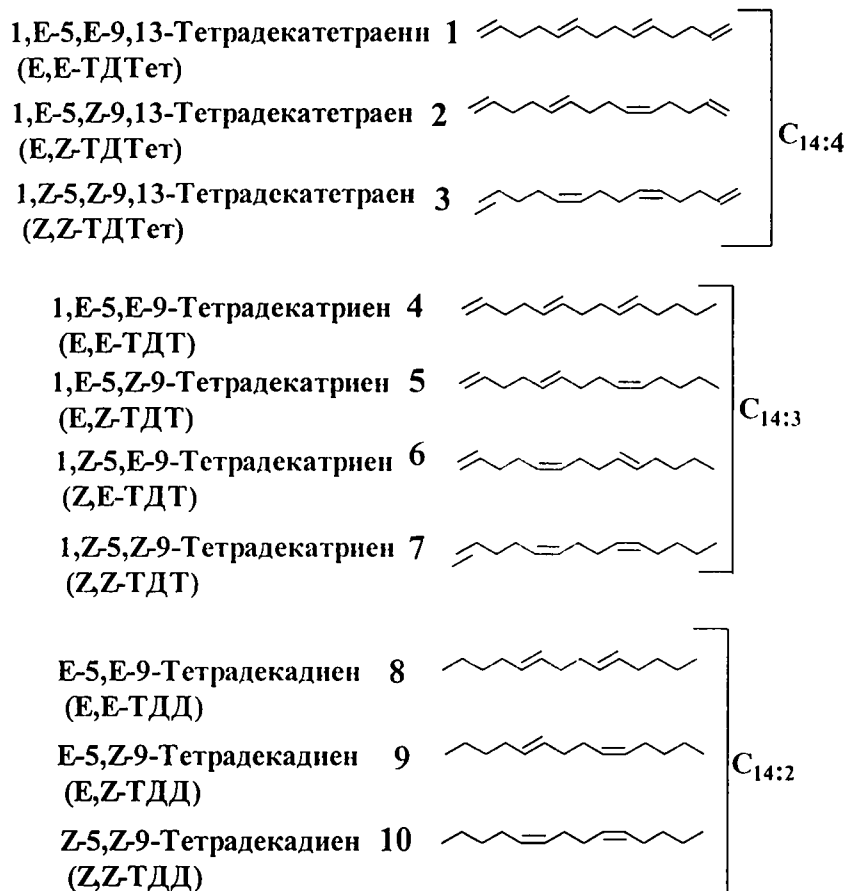
Сометатезис ЦОД и 1-гексена протекает по схеме 2.1 с образованием сложной смеси полиенов (смотри экспериментальную часть анализ основных продуктов сометатезиса с помощью хромато-массспектрометрии) При использовании избытка 1-гексена от 2-5 моль/моль, при относительно невысоких конверсиях ЦОД, основными продуктами являются целевые тетрадекатриены (таблицы 2.1-2.4).

Схема 2.1



Необходимо отметить, что нами обнаружены все полиены имеющие 14 атомов углерода. Для определения их хемо и стереосостава нами разработана методика ГЖХ анализа с использованием высокоэффективной капиллярной хроматографии и эталонных соединений позволившая полностью расшифровать стереосостав реакционной смеси. Эта методика основана на использовании капиллярных колонок с двумя различными неподвижными фазами. Одна из колонок (с фазой SE-30) позволяла делить полиены по числу двойных связей ( $C_{10:3}$ ,  $C_{10:2}$ ,  $C_{10:1}$ ), ( $C_{14:4}$ ,  $C_{14:3}$ ,  $C_{14:2}$ ), ( $C_{18:5}$ ,  $C_{18:4}$ ,  $C_{18:3}$ ) в порядке выхода из колонки ( глава 3, рис.18 ). Колонка с фазой СКТФП позволяла определять стереосостав. Обычно на хроматограмме в области  $C_{14}$  мы обнаруживали 6 пиков (глава 3 рис.19 ) два из которых были целевым 1,Z-5,Z-7- и 1,Z-5,E-7-тетрадекатриенами.

Следует отметить, что реакционная смесь теоретически может содержать 10 стереоизомеров  $C_{14}$



Модельные смеси стереоизомеров  $C_{14:4}$  and  $C_{14:2}$  были использованы для идентификации продуктов. Эти смеси были приготовлены сометатезисом ЦОД с этиленом и

5-децемом соответственно Они имели следующий стереосостав  $C_{14:4}$  (%) E,E-ТДТет - 50,1, E,Z-ТДТет - 42,4, Z,Z-ТДТет - 7,5

$C_{14:2}$  (%) E,E-ТДД - 50,2, E,Z-ТДД - 41,6, Z,Z-ТДД - 8,2

Для идентификации использовали также реакционную смесь стереоизомеров полученную сометатезисом  $C_{14:4}$ , вышеприведенного стереосостава, с 1-гексеном. Эта смесь содержала 7 пиков. Ниже перечисленные комбинации образцов были проанализированы 1)  $C_{14:2} + C_{14:4}$ , 2)  $C_{14:2} + C_{14}$ -продукты сометатезиса ЦОД и 1-гексена; 3)  $C_{14:4} + C_{14}$ -продукты сометатезиса ЦОД и 1-гексена, и 4)  $C_{14:2} + C_{14}$  продукты сометатезиса 1-гексена и  $C_{14:4}$ . Было установлено, что при невысоких конверсиях- ЦОД в реакционной смеси отсутствуют  $C_{14:4}$  (таб. 2.2), а E,E-ТДТ отсутствует даже при конверсиях ЦОД близких к 100 %, E,Z-ТДТ появляется в следовых количествах лишь при конверсии ЦОД выше 80 %. Для того чтобы доказать это и рассчитать содержание остальных стереоизомеров мы использовали следующий подход Каждый образец сометатезисных продуктов и искусственных смесей анализировался на двух колонках. Колонка с SE-30 позволяла рассчитать  $\Sigma C_{14:4}$ ,  $\Sigma C_{14:3}$ , and  $\Sigma C_{14:2}$  Колонка с фазой СКТФП позволяла определять стереосостав E,E-ТДД; ( $\Sigma$ E,Z-ТДД, E,Z-ТДТ); Z,E-ТДТ; ( $\Sigma$ Z,Z-ТДД, E,E-ТДТет); ( $\Sigma$ E,Z-ТДТет, Z,Z-ТДТ); Z,Z-ТДТет. Для расчета мы применили следующую последовательность расчета:

1 [ $\Sigma$ E,Z-ТДТет, Z,Z-ТДТ, Z,E-ТДТ] -  $\Sigma C_{14:3}$  = E,Z-ТДТет при невысоких конверсиях ЦОД содержание [ $\Sigma$  Z,Z-ТДТ, Z,E-ТДТ] =  $\Sigma C_{14:3}$

2  $\Sigma C_{14:4}$  - [ $\Sigma$ Z,Z-ТДТет, E,Z-ТДТет] = E,E-ТДТет

3 [ $\Sigma$ Z,Z-ТДД, E,E-ТДТет] - E,E-ТДТет = Z,Z-ТДД

если

4  $\Sigma C_{14:2}$  = [ $\Sigma$ E,Z-ТДД, E,Z-ТДТ, E,E-ТДД, Z,Z-ТДД]

тогда E,Z-ТДТ отсутствует в реакционной смеси

если

5.  $\Sigma C_{14:2} \neq$  [ $\Sigma$ E,Z-ТДД, E,Z-ТДТ, E,E-ТДД, Z,Z-ТДД]

тогда [ $\Sigma$ E,Z-ТДД, E,Z-ТДТ, E,E-ТДД, Z,Z-ТДД] -  $\Sigma C_{14:2}$  = E,Z-ТДТ

### 2.1.1. Зависимость селективности и стереоселективности сометатезиса ЦОД с 1-гексеном от времени и конверсии.

В таблицах 2 1-2.4 и на рис. 2.1-2.16 представлены данные по зависимости, давления этилена (продукта гометатезиса 1-гексена) выхода, хемо и стереоселективности целевых

ЦД в зависимости от условий проведения сометатезиса. Во всех опытах с увеличением времени увеличивается конверсия ЦОД, а селективность и стереоселективность целевых ЦД падает, при одновременном росте давления этилена. Что же касается выхода то его значение имеет небольшой максимум в районе 40-60 % конверсии ЦОД.

В таблице 2.1-2.3 (оп. 1), и рис. 2.1-2.2 приведены данные по давлению этилена, хемо- и стереоселективности сометатезиса в зависимости от времени и конверсии ЦОД при 20 °С, мольном отношении Мо:ЦОД:1-гексен=1:150:300 в отсутствии растворителя.

Таблица 2.1

Время мин	конверсия ЦОД, %	селективность продуктов сометатезиса					
		C <sub>62</sub>	C <sub>102</sub> и C <sub>103</sub>	C <sub>14</sub>	C <sub>143</sub>	C <sub>142</sub> и C <sub>144</sub>	др.
9.6	23	13	11	51.2	51	0.2	<b>24.8</b>
16.4	40	12	16	49.8	49	0.8	22.2
24.2	59	15	23	34.9	33	1.9	<b>27.1</b>
30.5	70	15	22	31.4	29	2.4	<b>31.6</b>
41.8	86	14	22	27.0	24	3.0	<b>37.0</b>
59.2	95	16	22	25.2	20	5.2	<b>36.8</b>

Реакция протекает достаточно быстро конверсия ЦОД через 59 минут составляет 95 % при этом хемо- и стереоселективность целевых ЦД падают за счет увеличения доли побочных продуктов. Необходимо отметить, что при низких конверсиях ЦОД в смеси полиенов С14 присутствуют практически только целевые ЦД (таб. 2.2). Анализ кинетической зависимости на рис. 2.1 показывает, что выход целевых ЦД проходит через максимум в районе 40 % конверсии ЦОД. С увеличением конверсии ЦОД падает содержание ZZ-ЦД с 63 % до 35% тогда как содержание ZE-ЦД практически не изменяется (40 %). Это вероятно, свидетельствует о том, что ZZ-ЦД в большей степени, чем ZE-ЦД превращается в побочные продукты, о чем свидетельствует падение их суммарного содержания в С14. Давление этилена возрастает до 0.75 атмосфер. В практическом отношении важно, что можно контролировать процесс по величине давления этилена. Определенному давлению этилена, соответствует строгоопределенная хемо- и стереоселективность и соответственно выход (рис. 2.1-2.15, и таб. 2.3-2.4). Это позволяет легко автоматизировать процесс установив в реакторе устройство

для вывода реакционной смеси, которое срабатывает при достижении определенного давления этилена.

Таблица 2.2

Время мин	конверсия ЦОД, %	Хемо и стереоселективность C <sub>14</sub>			
		C <sub>144</sub>	Z,E-C <sub>143</sub>	Z,Z-C <sub>143</sub>	C <sub>142</sub>
9.6	23	-	36.6	63.0	0.4
16.4	40	-	38.3	60.1	1.6
24.2	59	1.1	39.6	55.1	4.2
30.5	70	1.4	39.8	51.2	6.4
41.8	86	1.8	41.0	47.8	9.4
59.2	95	2.3	40.3	35.6	21.6

Таблица 2.3.

Зависимость давления этилена, конверсии ЦОД хемо- и стереоселективности целевых продуктов от времени и условий проведения реакции.

оп	Растворитель <sup>б</sup>	Тем-пература °С	Мольное отношение Мо:ЦОД: гексен-1	Мольное отношение ЦОД:гексен-1	Конверсия ЦОД % масс	Время мин	Селективность C <sub>14</sub> / $\Sigma$ сомета-тезисных продуктов % масс	Селективность ZE и ZZ-ТДТ/ $\Sigma$ C <sub>14</sub> % масс	Отношение ZZ-ТДТ/ZE-ТДТ	Давление этилена атм
1	-	20	1:150:300	1:2	20	8	55	98	62,6/37,4	0,14
1	-	20	1:150:300	1:2	50	20	42	95	60,0/40,0	0,36
2	-	20	1:200:600	1:3	20	6	66	94	63,8/36,2	0,15
2	-	20	1:200:600	1:3	50	15	56	91	59,3/40,7	0,38
3	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	20	1:200:600	1:3	20	21	70	97	65,0/35,0	0,12
3	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	20	1:200:600	1:3	50	53	58	94	62,8/37,2	0,32

4	$C_{16}H_{34}$	20	1:160:600	1:4	20	11	71	96	64,5/35,5	0.19
4	$C_{16}H_{34}$	20	1:160:600	1:4	50	30	62	93	60.2/39.8	0.54
5	$C_{16}H_{34}$	20	1:133:666	1:5	20	6	64	95	63,0/37,0	0.24
5	$C_{16}H_{34}$	20	1:133:666	1:5	50	16	57	89	58,4/41,6	0.60
6	$C_{16}H_{34}$	50	:200:600	1:3	20	1.3	70	96	60,4/39,6	0.26
6	$C_{16}H_{34}$	50	:200:600	1:3	50	4.3	56	91	54,3/45,7	0.71
7	$C_{16}H_{34}$	10	:200:600	1:3	20	11	69	98	67,0/33,0	0.10
7	$C_{16}H_{34}$	10	:200:600	1:3	50	30	58	93	63,4/36,6	0.30

Таблица 2.3. (продолжение)

Зависимость давления этилена, конверсии ЦОД хемо- и стереоселективности целевых продуктов от времени и условий проведения реакции.

оп	Растворитель <sup>6</sup>	Температура °С	Мольное отношение Мо:ЦОД: гексен-1	Мольное отношение ЦОД:гексен-1	Конверсия ЦОД % масс	Время мин	Селективность C <sub>14</sub> /Σ сомо- тезисных продуктов % масс	Селективность ZE и ZZ- ТДТ/Σ C <sub>14</sub> % масс	Отношение ZZ-ТДТ/ ZE- ТДТ	Давление этн.лена атм
8	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	20	1:200:600	1:3	20	5	64	95	60,4/39,6	0,12
8	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	20	1:200:600	1:3	90	20	36	79	53,4/46,6	0,76
9	Bu <sub>2</sub> O	20	1:100:300	1:3	20	139	68	99	70,5/29,5	0,12
9	Bu <sub>2</sub> O	20	1:100:300	1:3	97	3600	35	75	50,0/50,0	0,80
10	-	20	1:400:1200	1:3	50	20	52	90	57,8/42,2	0,38
11	-	20	1:800:2400	1:3	20	23	68	97	60,6/39,4	0,15

Таблица 2.4.

Зависимость содержания 5-децена, конверсии ЦОД и выхода целевых продуктов от времени и условий проведения реакции.

оп N <sup>a</sup>	Растворитель <sup>б</sup>	Тем-пература °C	Мольное отношение Мо:ЦОД: гексен-1	Мольное отношение ЦОД:гексен- 1	Конверсия ЦОД % масс	Вре-мя мин	Отношение ZE и ZZ- ТДТ/исходный ЦОД % масс	Отношение 5- децена/Σ сомога- тезисных продуктов % масс
1	-	20	1:150:300	1:2	20	8	19,2	22
1	-	20	1:150:300	1:2	50	20	35,4	34
2	-	20	1:200:600	1:3	20	6	22,0	35
2	-	20	1:200:600	1:3	50	15	35,3	46
3	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	20	1:200:600	1:3	20	21	24,1	33
3	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	20	1:200:600	1:3	50	53	48,5	43

4	$C_{16}H_{34}$	20	1:160:600	1:4	20	11	24,2	42
4	$C_{16}H_{34}$	20	1:160:600	1:4	50	30	51,2	53
5	$C_{16}H_{34}$	20	1:133:666	1:5	20	6	21,6	48
5	$C_{16}H_{34}$	20	1:133:666	1:5	50	16	45,0	62
6	$C_{16}H_{34}$	50	1:200:600	1:3	20	1.3	23,9	60
6	$C_{16}H_{34}$	50	1:200:600	1:3	50	4.3	45,3	64
7	$C_{16}H_{34}$	10	1:200:600	1:3	20	11	24,0	30
7	$C_{16}H_{34}$	10	1:200:600	1:3	50	30	45,3	38

Таблица 2.4. (продолжение)

Зависимость содержания 5-децена, конверсии ЦОД и выхода целевых продуктов от времени и условий проведения реакции.

оп N <sup>a</sup>	Растворитель <sup>б</sup>	Тем- пера- тура °C	Мольное отношение Мо:ЦОД: гексен-1	Мольное отношение ЦОД:гексен- 1	Конвер- сия ЦОД % масс	Вре- мя мин	Отношение ZE и ZZ- ТДТ/исходный ЦОД % масс	Отношение 5- децена/Σ сомога- тезисных продуктов % масс
8	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	20	1:200:600	1:3	20	5	21,5	30
8	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	20	1:200:600	1:3	90	20	45,4	55
9	Bu <sub>2</sub> O	20	1:100:300	1:3	20	139	23,0	39
9	Bu <sub>2</sub> O	20	1:100:300	1:3	97	3600	45,0	48
10	-	20	1:400:1200	1:3	50	20	46,0	52
11	-	20	1:800:2400	1:3	20	23	21,0	32

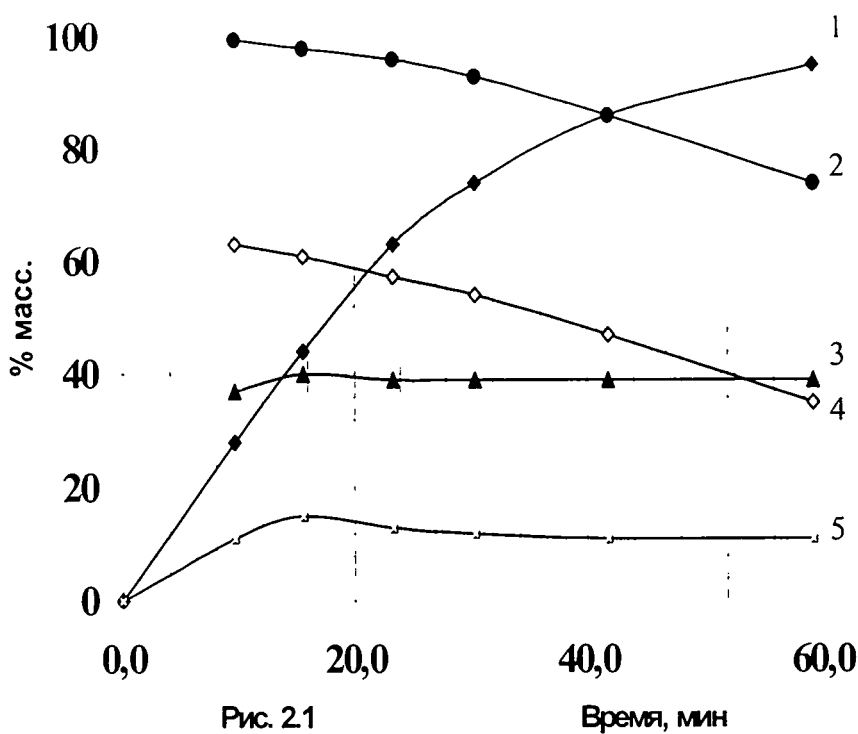


Рис. 2.1

Время, мин

- ◆ 1 - Конверсия ЦОД
- ◇ 2 - Содержание Z,E и Z,Z-ТДГ в С14
- ▲ 3 - Содержание 1,Z-5,E-9-ТДГ в С14
- ◇ 4 - Содержание 1,Z-5,Z-9-ТДГ в С14
- ◇ 5 - Выход ZE и ZZ-ТДГ на массу ЦОД и 1-гексена

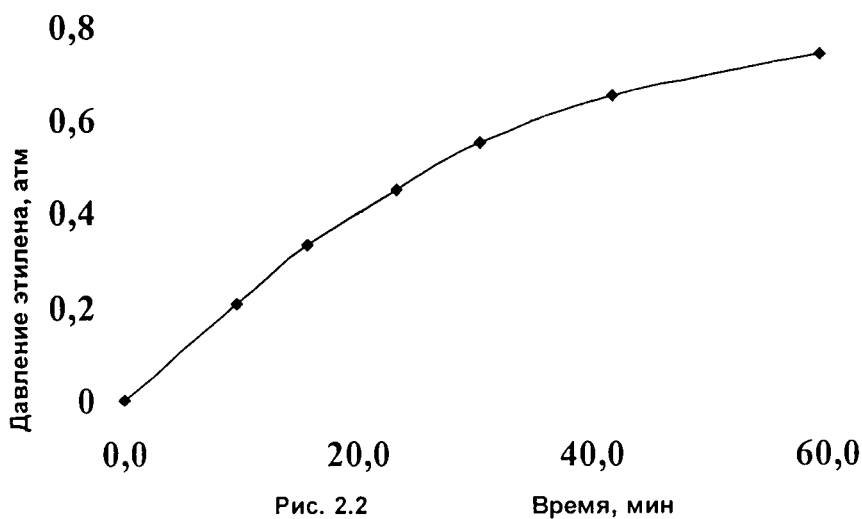
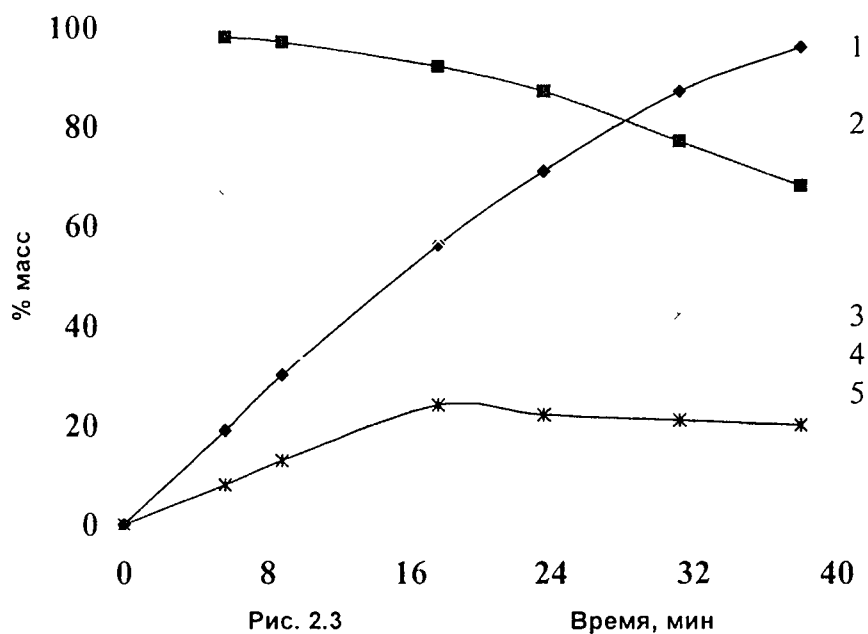


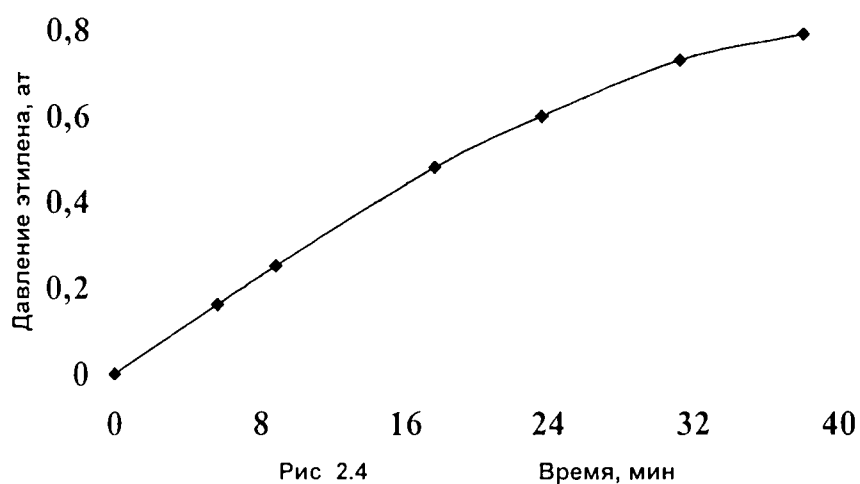
Рис. 2.2

Время, мин

Проводя реакцию при мольном отношении  $\text{Mo ЦОД 1-гексен} = 1.200 : 600$  ( $20^\circ\text{C}$ , в отсутствие растворителя) мы наблюдали увеличение выхода целевых ТДТ (рис. 2.3-2.4) при более быстром падении содержания  $\text{ZZ-ТДТ}$  и суммарного содержания целевых ТДТ. Одновременно более быстро растет давление этилена, что свидетельствует об увеличении вклада гомометатезиса.



- ◆— 1 - Конверсия ЦОД % масс
- 2 - Содержание ZE и ZZ-ТДТ в C14
- ◆— 3 - Содержание ZE-ТДТ
- ◆— 4 - Содержание ZZ-ТДТ в C14
- \*— 5 - Выход ZE и ZZ-ТДТ на сумму ЦОД и 1-гексена



## 2.1.2 Влияние мольного соотношения ЦОД:1-гексен на селективность и стереоселективность сометатезиса.

Для того чтобы определить как влияет мольное соотношение ЦОД 1-гексен на селективность и стереоселективность мы провели сометатезис при 20 °С, суммарном мольном отношении Мо:ЦОД+1-гексен= 1:800 в качестве растворителя и внутреннего стандарта использовали гексадекан (100 % масс на субстраты). На рис. 2.5-2.10 и таб. 2.3-2.4 (оп. 3-5) представлены данные по зависимости давления этилена, выхода, хемо- и стереоселективности от времени, конверсии ЦОД при мольном соотношении ЦОД:1-гексен=1:3 (рис. 2.5-2.6) таб. 2.3-2.4 (оп.3); ЦОД:1-гексен=1:4 (рис. 2.7-2.8) таб. 2.3-2.4 (оп.4); ЦОД:1-гексен=1:5 (рис. 2.8-2.9) таб. 2.3-2.4 (оп.5). Как и в предыдущих опытах с увеличением времени и ростом конверсии хемо- и стереоселективность падают при росте давления этилена и содержании 5-децена. Выход имеет небольшой максимум в районе 60 % конверсии ЦОД. Максимальное значение селективности наблюдается при мольном отношении 1:4. Стереоселективность немного уменьшается при увеличении мольного отношения таб. 2.3-2.4 (оп. 3-5). На рис. 2.11-2.13 приведены зависимости селективности от конверсии ЦОД. Эти графики позволяют выявить истинную зависимость от мольного соотношения при одинаковой конверсии ЦОД (50 %). С ростом мольного отношения рис. 2.14 увеличивается доля продукта гомометатезиса 5-децена ( $C_{101}$ ), а также ( $C_{102}$  и  $C_{103}$ ). Целевые продукты и ( $C_{18}$ ), практически не изменяются.

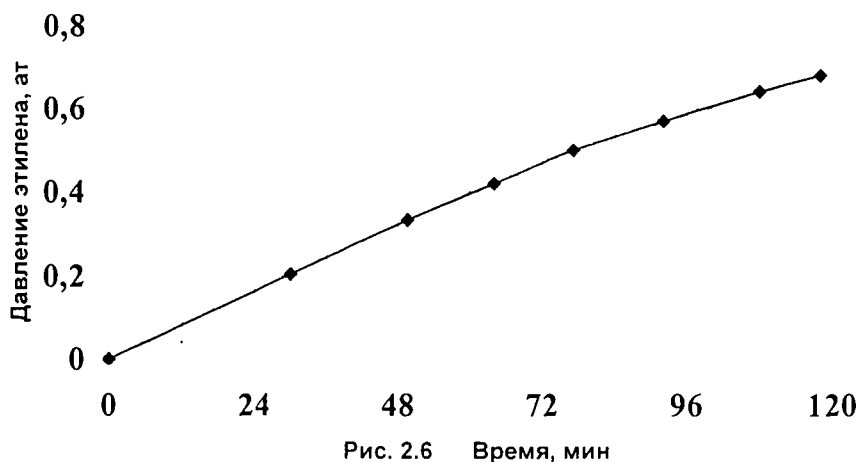


Рис. 2.6 Время, мин

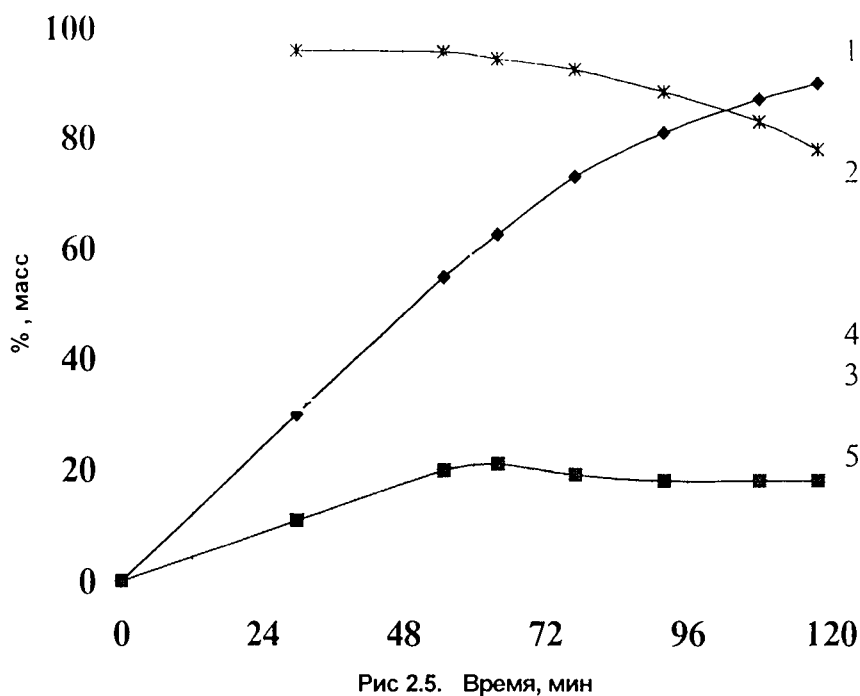


Рис 2.5. Время, мин

- ◆ 1- Конверсия ЦОД
- 2 - Содержание ZE и ZZ ТДТ в С14
- 3 - Содержание ZE ТДТ в С14
- 4 - Содержание ZZ ТДТ в С14
- \* 5 - Выход ZE и ZZ- ТДТ на массу ЦОД и 1-гексена

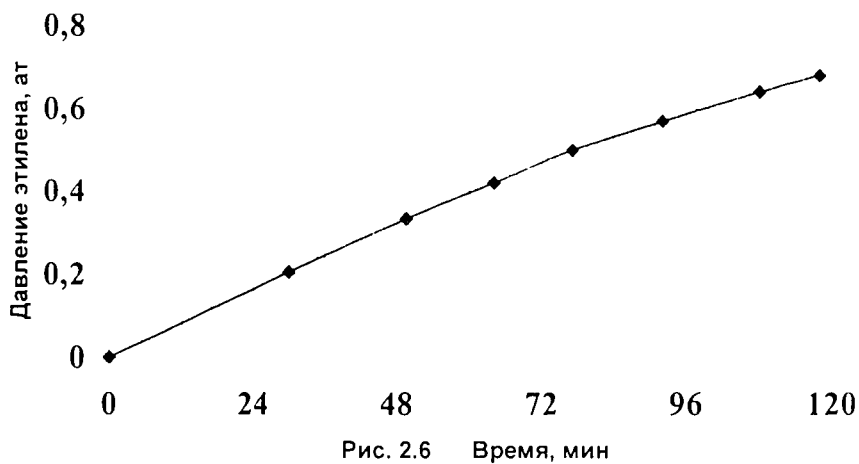


Рис. 2.6 Время, мин

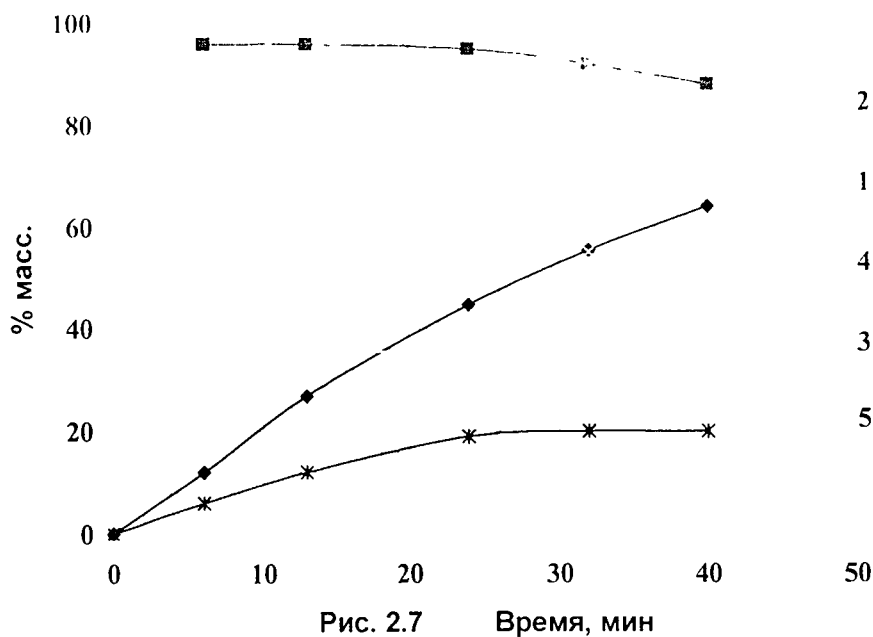


Рис. 2.7

- ◆— 1 - Конверсия ЦОД
- 2 - Содержание ZZ и ZE ТДТ в С14
- 3 - Содержание ZE ТДТ в С14
- ▲— 4 - Содержание ZZ ТДТ в С14
- \*— 5 - Выход ZE и ZZ-ТДТ на массу ЦОД и 1-гексена

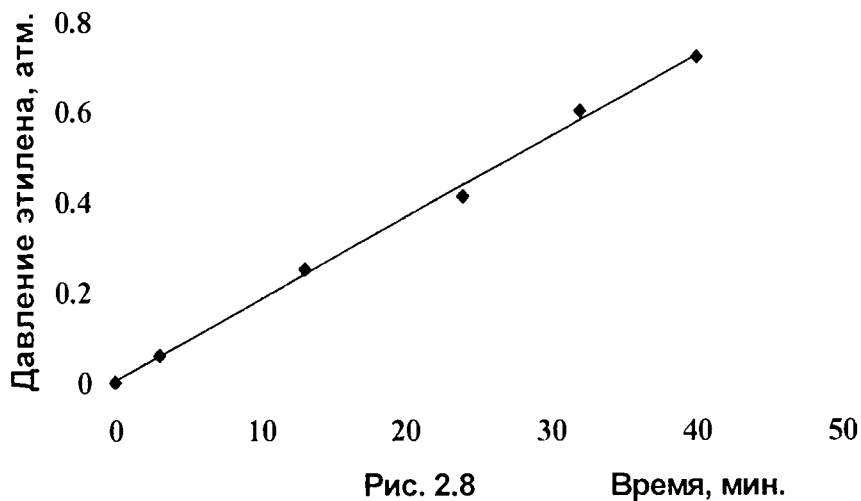
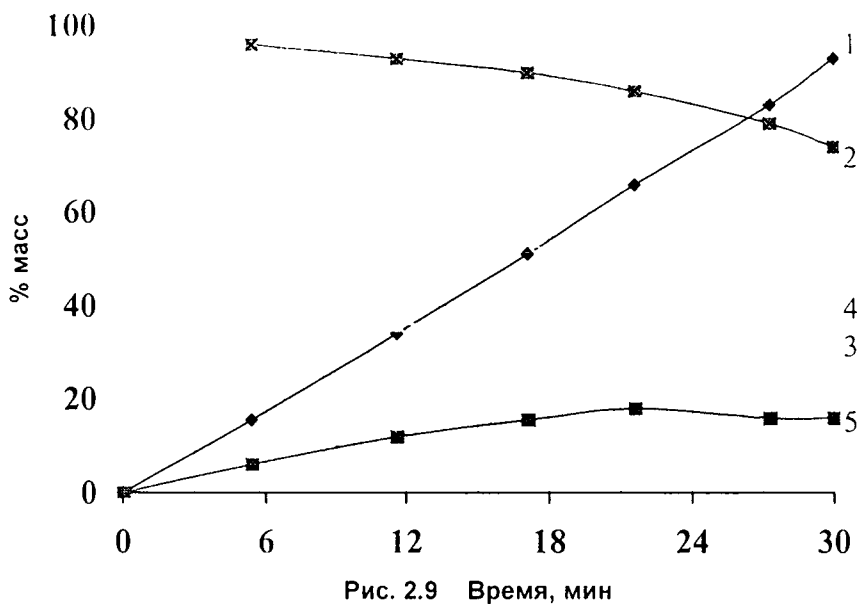


Рис. 2.8

Время, мин.



- ◆ 1 - Конверсия ЦОД  
 ■ 2 - Содержание ZE и ZZ ТДТ в С14  
 ▲ 3 - Содержание ZE ТДТ в С14  
 ✕ 4 - Содержание ZZ ТДТ в С14  
 ■ 5 - Выход ZE и ZZ-ТДТ на массу ЦОД и 1-гексена

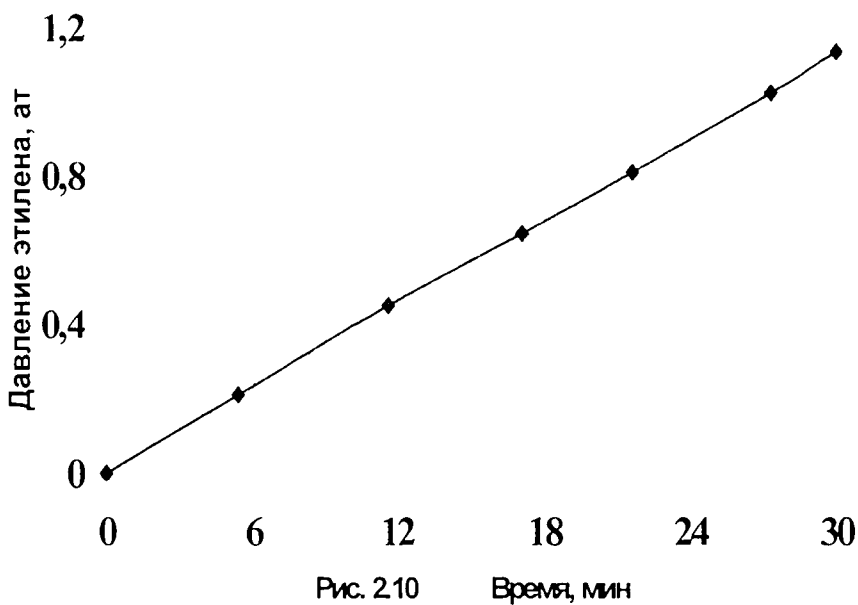
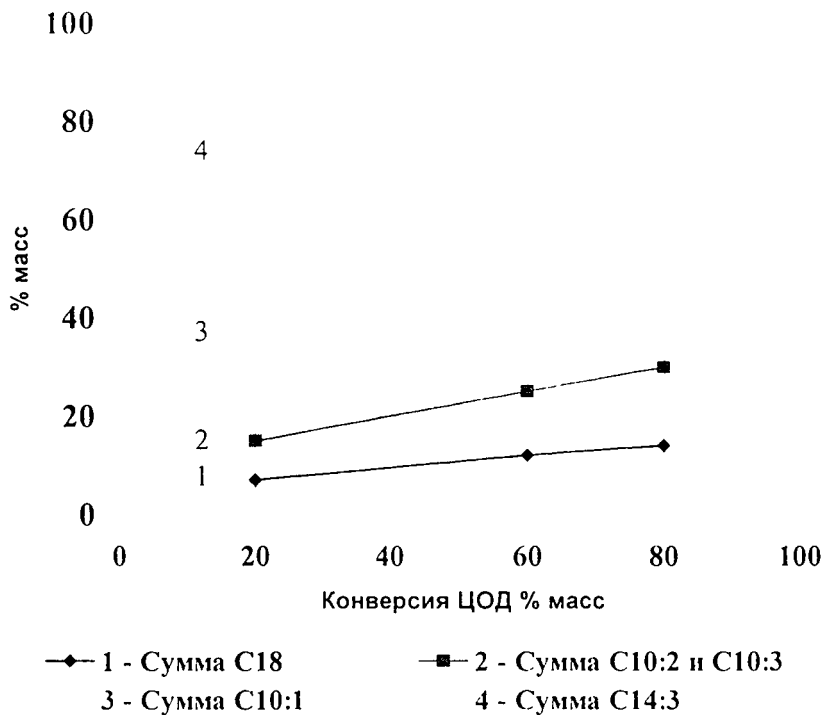
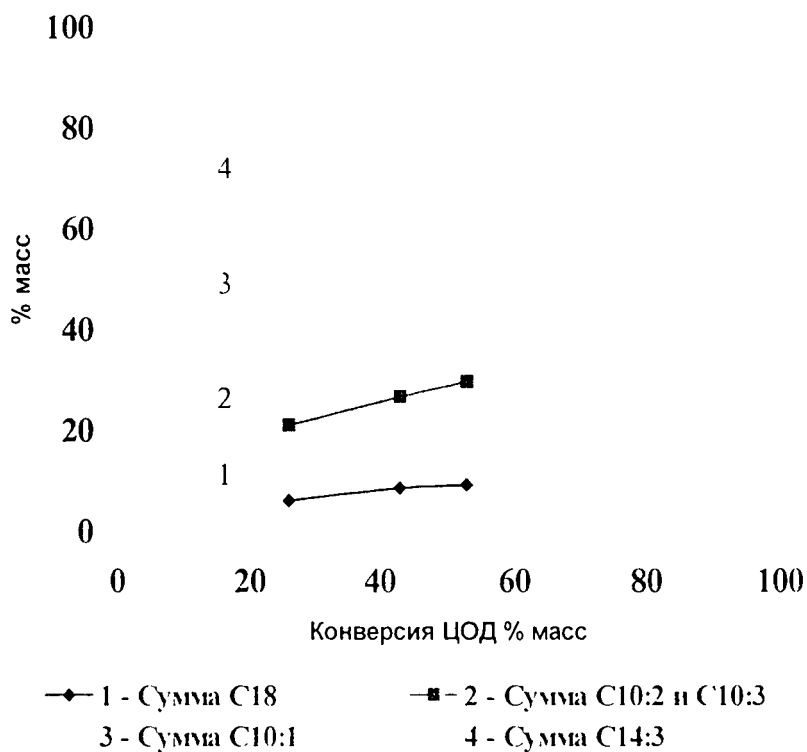


Рис. 2.10 Время, мин

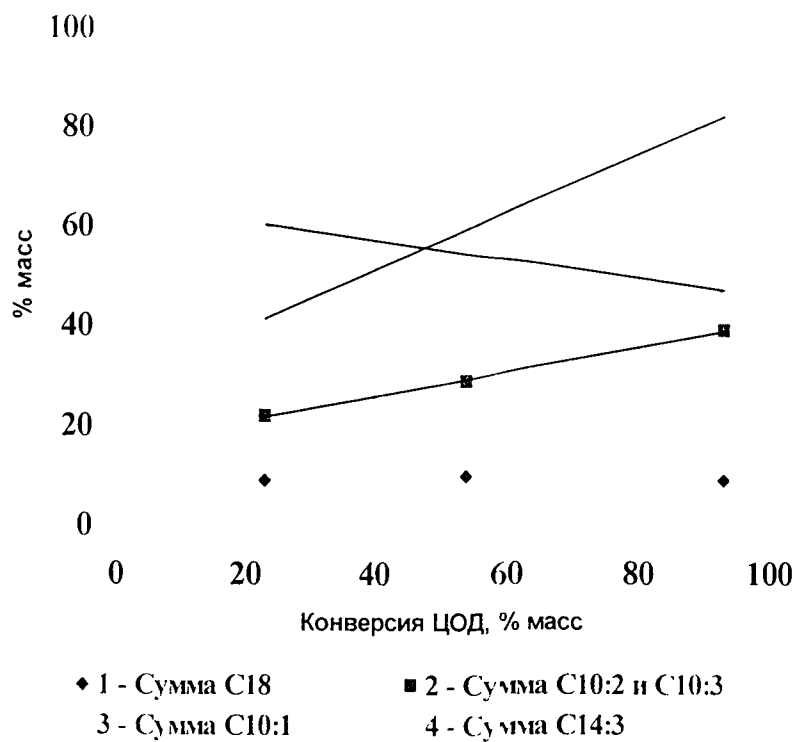
Зависимость селективности от конверсии ЦОД при мольном отношении ЦОД:1-гексен= 1:3. Рис. 2.11



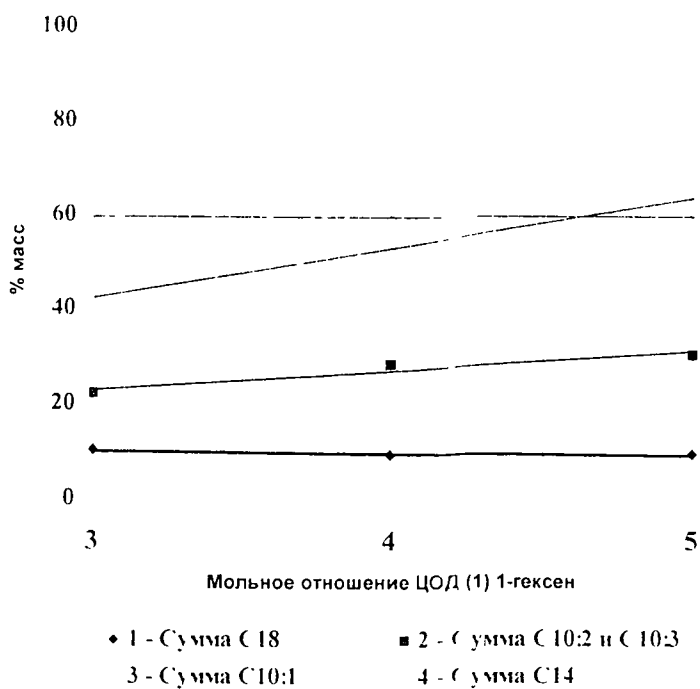
Зависимость селективности от конверсии ЦОД при мольном отношении ЦОД:1-гексен= 1:4. Рис. 2.12



Зависимость селективности от конверсии ЦОД при мольном отношении ЦОД:1-гексен=1:5, Рис. 2.13



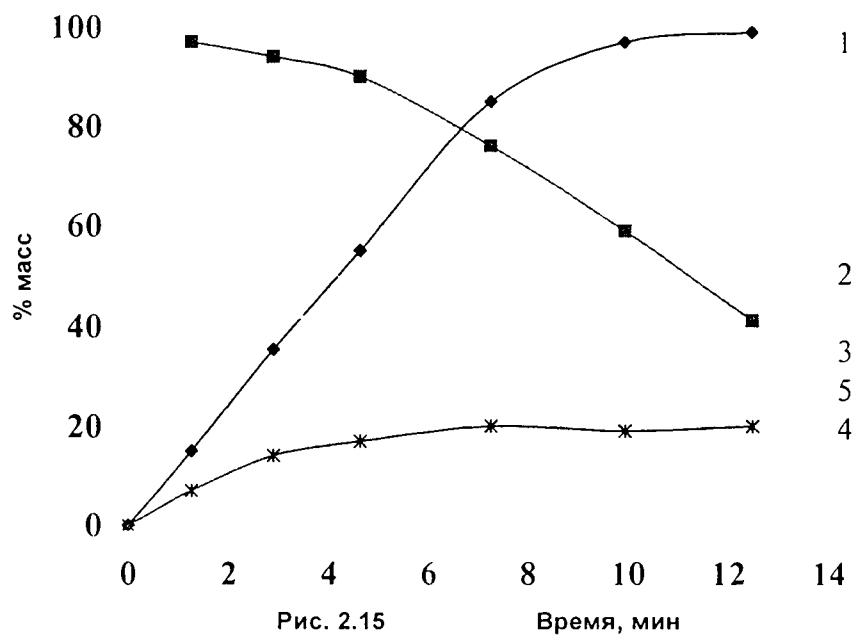
Зависимость селективности от мольного отношения ЦОД :1-гексен при конверсии ЦОД = 50 % Рис. 2.14



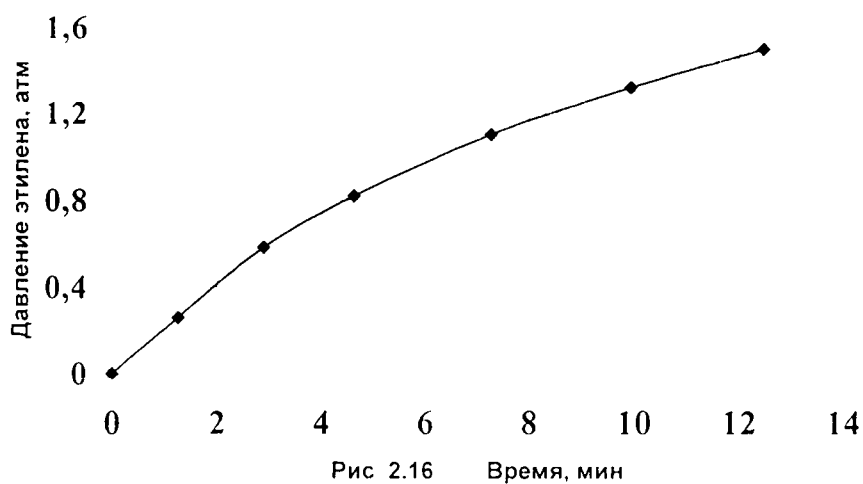
Таким образом наиболее благоприятным является мольное соотношение 1:3

### 2.1.3 Влияние температуры реакции на селективность и стереоселективность сометатезиса ЦОД с 1-гексеном.

Увеличение температуры реакции до 50 °С приводит к более быстрому падению селективности и стереоселективности и увеличению давления этилена и содержания 5-децена (рис. 2.15-2.16, таб. 2.3-2.4 оп. 6)



- ◆— 1 - Конверсия ЦОД
- 2 - Сумма ZE и ZZ-ТДТ в C14
- 3 - Содержание ZE-ТДТ в C14
- 4 - Содержание ZZ-ТДТ в C14
- \*— 5 - Выход ZE и ZZ-ТДТ на массу ЦОД и 1-гексена



При невысоких конверсиях ЦОД 20-50 % селективность близка к селективности при 20 °С (таб. 2.3, оп. 6 сравни с оп. 3) стереоселективность немного ниже на 4-5 %. При понижении температуры до 10 °С наблюдается повышение стереоселективности примерно на 7 % (таб. 2.3, оп. 7 сравни с оп. 6) при близких значениях хемо селективности. Эквивалентное содержание Z,Z-ТДТ и Z,E-ТДТ достигается при пересечении кривых 3 и 4. При температурах 10 °С и 20 °С такое пересечение наблюдается при конверсиях ЦОД 92-95 %, а при 50 °С при конверсии 75 %. Таким образом для с точки зрения стереоселективности необходимо проводить процесс при температурах 10 °С – 20 °С.

#### **2.1.4 Влияние растворителя на селективность и стереоселективность сометатезиса ЦОД и 1-гексена**

Для сометатезиса ЦОД и 1-гексена мы использовали три типа растворителей: гексадекан ( $C_{16}H_{34}$ ), толуол ( $C_7H_8$ ) и дибутиловый эфир ( $(C_4H_9)_2O$ ) (таб. 2.3, оп. 3, 8, 9) соответственно (отношение по массе к субстратам = 1:1). Мы наблюдали, что параметры сометатезиса зависят от природы растворителя. Скорость сометатезиса падает в ряду  $C_7H_8 > C_{16}H_{34} > (C_4H_9)_2O$  (таб. 2.3, оп. 3, 8, 9). Драматическое падение активности в случае дибутилового эфира объясняется тем, что в отличие от толуола и гексадекана он способен координироваться с атомом молибдена активного центра и существенно снижать скорость реакции. Дибутиловый эфир может быть использован для увеличения продолжительности реакции. При невысокой конверсии ЦОД (20 %) максимальная хемо и стереоселективность наблюдалась для дибутилового эфира 99 % и 70,5/29,5 соответственно, что также можно использовать в практических целях.

#### **2.1.5 Влияние мольного соотношения (ЦОД+1-гексен):Мо на селективность и стереоселективность сометатезиса.**

Увеличение мольного отношения (ЦОД+1-гексен).Мо от (200+600):1 до (400+1200) 1 и до (800+2400):1 не оказало существенного влияния на хемо- и стереоселективность (таб. 2.3, оп. 2, 10, 11) соответственно, однако как следовало ожидать с увеличением мольного отношения увеличивается время для достижения равной конверсии ЦОД. Так например в опыте 2 для достижения конверсии 20 % требуется 6 минут, в опыте 11 - 23 минуты. Для того чтобы увеличить выход целевых продуктов на единицу веса катализатора необходимо увеличивать мольное отношение субстратов к молибдену. Так при мольном отношении (ЦОД+1-гексен) Мо=(200+600):1 и 20% конверсии ЦОД выход целевых триенов 0,75 кг/кг катализатора, а при (800+2400):1 2,95 кг/кг, а на 1 кг  $MoCl_5$  59 кг. Целевые Z,Z-ТДТ/Z,E-

1Д1=60,6/39,4 имеют стереосостав практически идентичный природному феромону нового феромона бабочки розового коробочного червя (*Pectinophora Gossypiella*)

### 2.1.6 Условия для получения смеси 1,Z-5,Z-7- и 1,Z-5,E-7-тетрадекарненов необходимого стереосостава Z,Z/ZE≈60/40.

Суммируя выше сказанное можно сделать следующие рекомендации для получения смеси 1,Z-5,Z-7- и 1,Z-5,E-7-тетрадекарненов необходимого стереосостава Z,Z/ZE=60/40. Синтез следует проводить при относительно низких температурах 10- 20 °С, начальных мольных отношениях ЦОД:1-гексен=1:3, при суммарных мольных отношениях (ЦОД+1-гексен):Мо=(800+2400):1 или даже выше, в присутствии или отсутствии растворителя. Контроль за процессом легко осуществлять измеряя давление этилена, так как определенному значению давления этилена соответствует строго определенная конверсия ЦОД, а следовательно состав и стереосостав, независимо от того с какой скоростью достигается данная конверсия

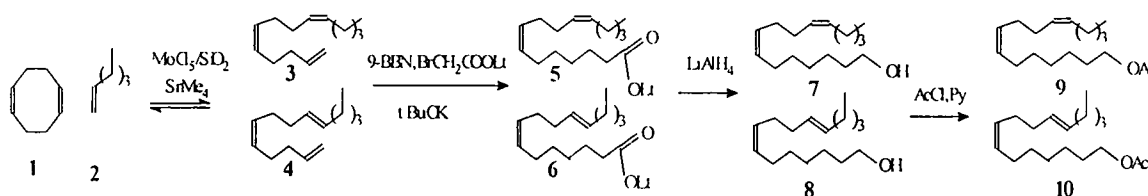
### 2.2. Синтез Z-7,Z-11- и Z-7,E-11-гексадекадиенилацетатов- полового феромона бабочки розового коробочного червя (*Pectinophora Gossypiella*).

Известно, что 7Z,11Z- и 7Z,11E-гексадекадиен-1-илацетаты входят в состав феромонов нескольких видов насекомых [174]. Бабочка розового коробочного червя (*Pectinophora gossypiella*) является одним из наиболее опасных вредителей хлопка, во многих регионах мира. Вначале считали, что половой феромон этого вида насекомых представляет собой смесь ацетатов 9 и 10 (схема 2.2) в соотношении 1:1. Синтезированная смесь ацетатов проявляла аттрактивную активность при полевых испытаниях [181]. Эту смесь назвали gossyplure и она стала коммерчески доступной для выращивателей хлопка в США с 1979 года. Позднее было установлено, что эффективность применения синтетического феромона, как при использовании в ловушках, так и в качестве дисрупганта, очень сильно зависит от содержания Z,Z- изомера. Это значение находится в узком интервале и составляет 60-62 % также как и в природном [182]. Для синтеза этого феромона и других его стереоизомерных ацетатов предложено несколько схем которые, в основном основаны на ацетиленовом подходе или реакции Виттига, и схемы подробно описаны в [174-176].

В данном разделе описывается синтез Z-7,Z-11- и Z-7,E-11-гексадекадиенилацетатов- полового феромона бабочки розового коробочного червя (*Pectinophora Gossypiella*) с использованием сометатезиса ЦОД 1 и 1-гексена 2 в качестве ключевой реакции. Для получения смеси 1,5Z,9Z- 3 и 1,5Z,9E-тетрадекатриенов 4 нужного стереосостава сометатезис 1 и 2 осуществляли в присутствии каталитической системы MoCl<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>-SnMe<sub>4</sub> при 18 °С и мольном отношении Мо:ЦОД 1-гексен= 1:400-1200, конверсия 1 составляла 50 %, через 20

минут при этом селективность была 47 %, а содержание *Z,Z*- изомера 61 %. Как отмечалось в разделе 2.1 *E,Z*- изомер начинает образовываться в небольших количествах (2 %) при конверсии ЦОД 90 %, а *E,E*- практически не образуется. В качестве побочных продуктов с 14-ю атомами углерода (C<sub>14</sub>) в небольших количествах образуются теоретически ожидаемые 5,9-тетрадекадиены (8 %) и 1,5,9,13-тетрадекатетраены (2%). Следует отметить, что при невысоких конверсиях ЦОД (15 %) диены и тетраены практически не образуются. Это позволило нам получить чистые образцы 3 и 4 для аналитических целей.

В дальнейшем смесь диенов, тетраенов и целевых триенов нужного стереосостава подвергали гидроборированию 9-BBN и действию этилового эфира бром уксусной кислоты в присутствии Bu<sup>t</sup>OK (схема 2.2)



При этом триены 3 и 4 дают 7*Z*,11*Z*-гексадекадиеноат 5 7*Z*,11*E*- гексадекадиеноат 6 соответственно. Тетраены с двумя концевыми двойными связями образуют соответствующие  $\alpha,\omega$ -диеноаты, а диены с двумя внутренними двойными связями не подвергаются гидроборированию. Первые и последние легко отделить дистиляцией, что позволило получить, чистые еноаты 5 и 6. Ранее мы использовали удлинение углеводородной цепи на два атома углерода для синтеза полных феромонов отряда Чешуекрылых [160,163] и во всех случаях мы получали еноаты, содержащие примеси, которые трудно удалить дистиляцией, поэтому мы использовали следующую методику очистки. Еноаты типа 5 и 6 омыляли, полученную соль растворяли в воде, а затем водный раствор соли экстрагировали эфиром. Раствор соли нейтрализовали 5 % соляной кислотой. Полученные жирные кислоты восстанавливали LiAlH<sub>4</sub> получая соответствующие карбинолы 7 и 8, которые после ацетилирования AcCl/Py давали смесь ацетатов 9 и 10 нужного стереосостава. Таким образом в четыре стадии был синтезирован феромон бабочки розового коробочного червя (*Pectinopora gossypiella*) из доступных 1,5-циклооктадиена и 1-гексена.

**2.3. Сометатезис ЦОД с этиленом на двух и трехкомпонентных каталитических системах с целью получения 1,*Z*-5,9- и 1,*E*-5,9-декатриенов необходимого стереосостава.**

Сометатезис ЦОД и этилена (этенализ) приводит к образованию полиенов с двумя концевыми двойными связями. Теретическая схема этенолиза приведена ниже (схема 2.3). При давлении этилена (10ат) самым высокомолекулярным продуктом является 1,5,9,13,17,21,25,29-триаконтаоктаен  $C_{30,8}$  (таб 2.5)

Схема 2.3.

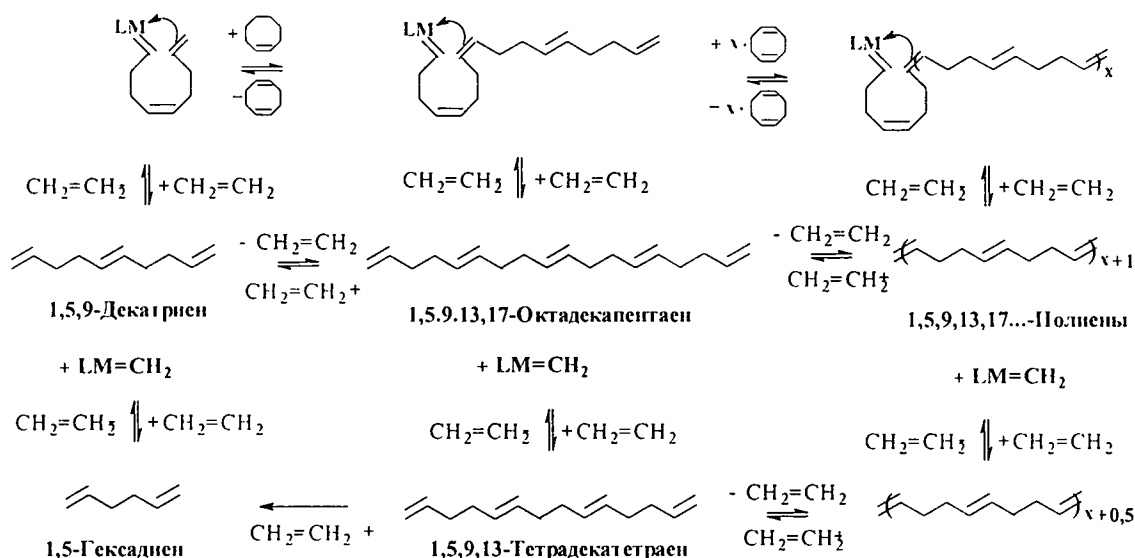


Таблица 2.5.

Конверсия ЦОД %масс	Селективность % масс						
	$C_{6,2}$	$C_{10,3}$	$C_{14,4}$	$C_{18,5}$	$C_{22,6}$	$C_{26,7}$	$C_{30,8}$
23	1,8	68,6	2,5	21,5	0,7	4,9	-
99,5	34,6	25,7	18,1	11,4	5,4	4,2	0,6

В таблице 2.5 приведены данные по селективности этенолиза при 20 °С, давлении этилена 10 атм, в толуоле (1:1 по массе к ЦОД) при относительно невысокой и практически полной конверсии ЦОД. Видно что, при 23 % конверсии ЦОД основными продуктами этенолиза являются продукты одно- и двухкратного внедрения ЦОД в молекулу этилена 1,5,9-декатриен ( $C_{10,3}$ ) и 1,5,9,13,17-октадекапентаен ( $C_{18,5}$ ). При конверсии ЦОД 99,5 % возрастает доля других продуктов таких как 1,5-гексадиен ( $C_{6,1}$ ), 1,5,9,13-тетрадекатетраен ( $C_{14,4}$ ), 1,5,9,13,17,21-докозагексаен, 1,5,9,13,17,21,25-гексакозагептаен ( $C_{26,7}$ ).

### 2.3.1. Зависимость селективности и стереоселективности сометатезиса ЦОД с этиленом от времени, конверсии, давления этилена, мольного отношения $M_o:ЦОД$ , и температуры.

В таблице 2.6 приведены условия сометатезиса и данные по хемо- и стереоселективности этенолиза в присутствии двух- и трехкомпонентных систем. Из данных,

приведенных в таблице видно, что стереоселективность по *Z*-изомеру достигает 99,7 % - 99,6 % (табл. 2.6 оп. 2). Даже при высоких конверсиях ЦОД (80 % - 87 %, табл. 2.6 оп. 1) содержание 1,*Z*-5,9-декатриена составляет 99,0-98,6 % (схема 2.4) 1,*Z*-5,9-декатриен

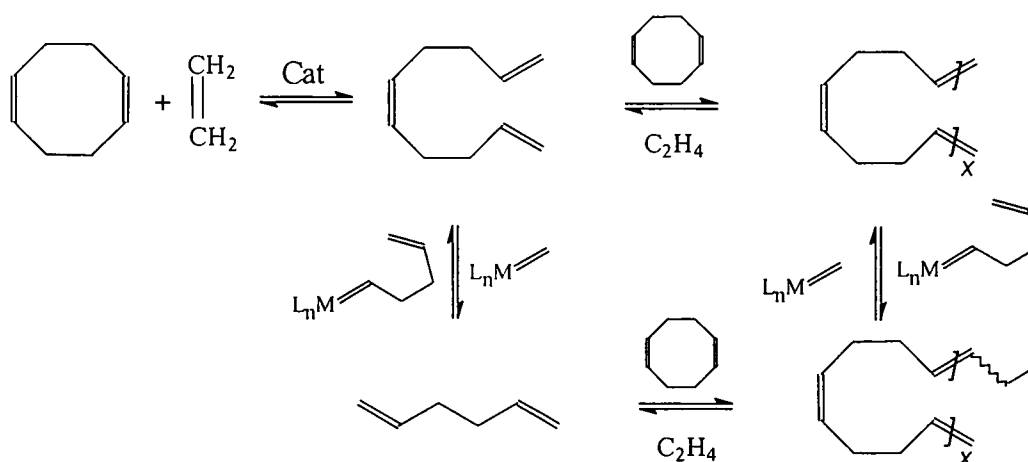


Схема 2.4. Стереоселективный сометатезис ЦОД и этилена

Такая высокая стереоселективность в реакциях сометатезиса с участием линейных олефинов наблюдается впервые. Она сравнима или даже превосходит стереоселективность классических методов, упомянутых в литературном обзоре. Однако, при конверсии ЦОД близкой к 100 % (табл. 2.6 оп. 5), стереосостав 1,5,9-декатриена приближается к термодинамически равновесному (*Z/E*=21/79). При этом существенно снижается и хемоселективность. Во всех опытах (табл. 2.6) наряду с основным продуктом - 1,5,9-декатриеном ( $C_{10}$ ), образуется и 1,5-гексадиен ( $C_6$ ). Их суммарное содержание (табл. 2.6 оп. 1-4) при конверсиях ЦОД от 23 до 87 % составляет 75,5-94,3 %, а при конверсии 99,5 % снижается до 59,6 % (оп. 5), причем в этом случае, в отличие от всех других, в продуктах реакции преобладает 1,5-гексадиен и стереоселективность минимальна. Очевидно, что при неполных конверсиях ЦОД 1,*Z*-5,9-декатриен образуется, в основном, непосредственно из ЦОД и этилена с участием карбеновых центров типа а (рис. 2.17), обеспечивающих формирование *Z*-изомера.



Рис. 2.17

3 Таблица № 2.6. Зависимость выхода, хемо- и стереоселективности основных продуктов в зависимости от условий сомататезиса

N	T °C	Мольное соотношение Mo:ЦОД: SnMe <sub>4</sub> :SiCl <sub>4</sub>	Давление этилена ат.	Конверсия ЦОД % мас	Время часы	Селективность C <sub>6,2</sub> / ∑ сомататезисных продуктов % мас.	Селективность C <sub>10,3</sub> / ∑ сомататезисных продуктов % мас.	Выход C <sub>6,2</sub> / на исходный ЦОД % мас.	Выход C <sub>10,3</sub> / на исходный ЦОД % мас.	Стереосе- лективность 1,57-,9- декагринен % мас.
1	20	1 500:4	25	80.0	24	17.0	68.4	20.6	68.9	99.0
1	20	1 500:4	25	87.0	120	21.6	67.0	28.5	73.4	98.6
2	20	1 1000:8	25	23.0	24	2.3	92.0	0.8	26.7	99.7
2	20	1 1000:8	25	40.0	94	3.0	90.0	1.8	45.4	99.6
3	60	1:1000:8:8	25	54.0	2	11.5	80.0	9.4	54.4	99.0
3	60	1 1000:8:8	25	67.7	24	14.8	73.7	15.2	62.9	98.8
4	80	1:1000:8:8	25	71.0	2	16.0	68.0	17.2	60.8	97.7
4	80	1 1000:8:8	25	80.0	24	19.5	56.0	23.7	56.4	95.9
5	20	1 100:4	10	23.0	1	1.8	68.6	0.6	61.1	99.6
5	20	1 100:4	10	99.5	48	34.8	24.8	52.6	31.1	21.0

Опыты 1, 2, 5 каталитическая система MoCl<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>-SnMe<sub>4</sub>

Опыты 4-5 каталитическая система MoCl<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>-SnMe<sub>4</sub>-SiCl<sub>4</sub>

Опыт 1 без растворителя, а в опытах 2-5 растворитель толуол - 1:1 по массе к ЦО

При полной конверсии ЦОД карбеновые центры типа а практически отсутствуют, а металлокарбеновые центры типа б (рис. 2.17) осуществляют вырожденный метатезис 1,7-5,9-декатриена, в результате чего накапливается Е-изомер. Учитывая, что высокая Z-стереоселективность наблюдается даже при достаточно высоком содержании 1,5-гексадиена (он образуется с участием активных центров б), можно предположить, что центры а более устойчивы, чем центры б, благодаря координации концевой двойной связи с атомом молибдена (рис. 2.17)

Анализируя более детально данные таблицы 2.6 можно видеть, что с увеличением конверсии ЦОД хемо- и стереоселективность уменьшаются, хотя в небольшом интервале конверсий ЦОД эти изменения незначительны (таб. 2.6, оп. 1-4). В широком интервале конверсий (23 % -99,5 %) эти изменения значительны. Так хемоселективность уменьшается с 68,6 % до 24,8 %, а стереоселективность с 99,6 % до 21,0 % (таб. 2.6, оп. 5). Если сравнить эти результаты с данными других опытов, для которых значения хемо и стереоселективности достаточно высокие даже при достаточно высоких конверсиях ЦОД (до 87%), то понятно, что существенные изменения хемо и стереоселективности происходят в узком интервале конверсий ЦОД 90 %-99 %.

С увеличением давления этилена от 10 до 25 ат (таб. 2.6, оп. 2 и 5) хемоселективность увеличивается с 68,6 % до 92,0 % при конверсии ЦОД 23 %. Что же касается стереоселективности то она практически не изменяется.

При увеличении мольного отношения Мо:ЦОД от 100 до 1000 (таб. 2.6, оп. 5 и 2) существенно увеличивается время достижения одинаковой конверсии 1 час и 24 часа соответственно.

Ранее нами показано, что трехкомпонентные ( $\text{MoCl}_5/\text{SiO}_2\text{-SnMe}_4\text{-ЭCl}_4$ , Э=Si, Ge) каталитические системы обладают более высокой стабильностью и активностью при метатезисе как  $\alpha$ -олефинов, так и функциональных производных, причем эти свойства каталитических систем проявляются наиболее ярко при температурах 60-80 °С [180]. Целесообразно было использовать эти каталитические системы при этенолизе ЦОД. Установлено, что они проявляют более высокую активность при достаточно высокой хемо- и стереоселективности, причем активность увеличивается с ростом температуры, однако хемо и стереоселективность немного уменьшаются (таб. 2.6, оп. 3-4)

Основной продукт стереоселективного сометатезиса - 1,Z-5,9-декатриен (схема 2.4) был использован в качестве универсального полупродукта для синтеза Z-еновых монофункциональных и бифункциональных производных (предшественников феромонов), а смесь Z и E -изомеров для синтеза полового феромона кожееда коллекционного.

## 2.4. Синтез половых феромонов линейного строения с использованием 1,5,9-декатриена в качестве ключевого соединения.

В данной работе впервые синтезирован ряд компонентов феромонов содержащих двойную связь в положении 5,7 или 9 и имеющих преимущественно или чистую Z-стереоконфигурацию. Синтезированные Z-5-деценол, Z-7-додеценол, Z-7-тетрадеценол, Z-7-гексадеценол и соответствующие им ацетагты входят в состав ПФ более 160-ти видов насекомых отряда чешуекрылых (*Lepidoptera*) [111, 139, 174, 175, 183], включая ПФ многоядных насекомых семейства совок (*Noctuidae*) и подсемейства подгрызающих совок (*Agrotinae*), типичным представителем которого является озимая совка (*Agrotis segetum*) - вредитель всходов озимых, кукурузы, хлопчатника и многих других сельскохозяйственных культур [183] Рацемический Z-7,8-эпокси-2-метилоктадекан (диспарлур) является половым аттрактантом непарного шелкопряда (*Lymantria dispar*) - опасного вредителя лиственных лесов и садов [116], а генэкоз-Z-6-ен-11-он- основной компонент ПФ волнянки псевдотсуговой (*Orgyia pseudotsugata*)- вредителя хвойных лесов [184] Z-9-Трикозен является главным компонентом ПФ комнатной мухи (*Musca domestica*) [115], а Z-5-ундеценонная кислота входит в состав ПФ кожееда коллекционного (*Anghrenus verbasci*), повреждающего чучела животных в зоологических музеях [185]

### 2.4.1 Синтез Z-5-деценола, Z-7-додеценола, Z-7-тетрадеценола, Z-7-гексадеценола и их ацетатов- компонентов половых феромонов насекомых отряда чешуекрылых.

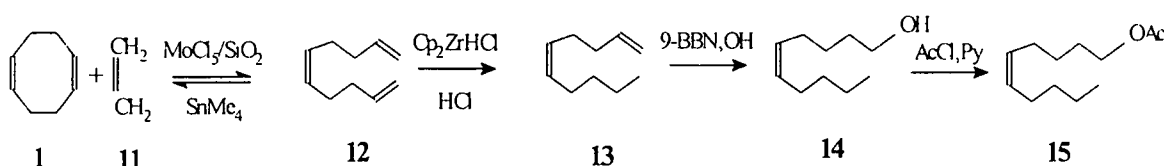
(Z)-5-Децен-1-ол, (Z) 7-додецен-1-ол Z-7-гексадеценолол и соответствующие им ацетаты входят в состав половых феромонов (ПФ) более 160-ти видов насекомых отряда чешуекрылых (*Lepidoptera*) [174, 183]. Они характерны для ПФ многоядных насекомых семейства совок (*Noctuidae*), в частности, для подсемейства подгрызающих совок (*Agrotinae*), типичным представителем которого является озимая совка (*Agrotis segetum*) - вредитель всходов озимых, кукурузы, хлопчатника и многих других растений [174, 183]. В состав ПФ этого насекомого входят (Z)-5-Децен-1-ол и его ацетат [174, 183]. Z-7-додеценил ацетат входит в состав феромонов 111 видов и в частности капустной совки (*Trichoplusia ni*). Недавно было установлено что самка азиатского слона привлекает самца для спаривания, также с помощью этого соединения [186]



Ранее [158,160] мы показали, что при сометатезисе циклоолефинов ( $C_5, C_7, C_8$ ) с  $\alpha$ -олефинами возможно получение преимущественно ди-1, (*Z*)- $\Delta$ -енов. На их основе были разработаны эффективные двух-четырёх стадийные синтезы [158-160] моноеновых компонентов феромонов, имеющих двойную связь в положениях 6-11 относительно функциональной группы. Однако синтез 5-моноеновых компонентов феромонов этим способом затруднен, так как исходный циклобутен является труднодоступным соединением. Синтез 7- моноеновых компонентов осложнен тем, что циклогексен практически не вступает в реакцию сометатезиса. Поэтому для синтеза 7- моноеновых компонентов феромонов мы предложили схему, основанную на сометатезисе циклопентена и подходящего  $\alpha$ -олефина с последующим гидроборированием-карбонилированием промежуточных 1,6-диенов [158]. В частности, для синтеза додец-7-ен-1-ола использовалась пара циклопентен - гекс-1-ен. Полученная смесь изомерных ундека-1,6-диенов даже при низких температурах и конверсиях содержала лишь 59 % *Z*-изомера [160]

В настоящем разделе мы использовали стереоселективный сометатезис ЦОД **1** с этиленом **11** для синтеза (*Z*)-5- (схема 2.5) и (*Z*)-7- моноеновых компонентов феромонов насекомых (схема 2.6-2.7)

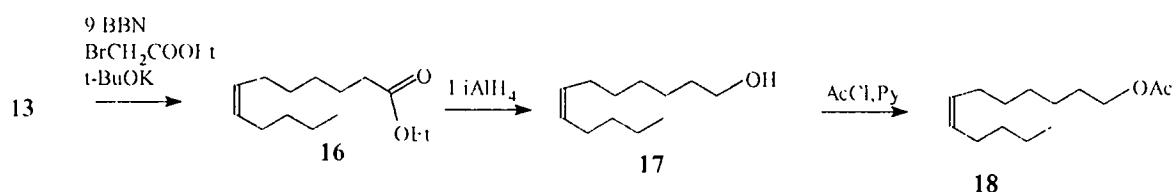
Схема 2.5



Как показано в разделе 2.3 сометатезис **1** и **11** при неполных конверсиях ЦОД в присутствии двух и трехкомпонентных систем приводит к 1,*Z*-5,9-декатриену **12**. Для синтеза компонентов феромонов мы использовали образец **12** полученный в присутствии  $\text{MoCl}_5\text{-SiO}_2\text{-SnMe}_4$  в мягких условиях, ( $20^\circ\text{C}$ , давление этилена 25 атм, мольное отношение  $1:\text{Mo}=500$ ). В этих условиях через 24 ч конверсия **1** составляет 80 %, и основным продуктом

енолиза является триен **12** (68,4 %), содержащий примесь 1'-изомера (1,0 %). Далее триен **12** подвергли гидроцирконированию прогоно изу [187], получая с высоким выходом диен **13**, который является промежуточным соединением для синтеза спирта **14** и ацетата **15**. Мы использовали простую методику гидроцирконирования триена **12**. Она основана на том что, синтез  $\text{Cr}_2\text{ZrHCl}$  осуществляется в присутствии триена **12** и сама реакция гидроцирконирования протекает в момент образования гидроцирконировующего реагента. Для увеличения селективности на стадии гидроцирконирования мы использовали двухкратный избыток триена **12**. После реакции непрореагировавший триен **12** отгоняли в вакууме, а затем оставшееся нелетучее цирконоценовое производное подвергали протонолизу. Целевой диен **13** в качестве примеси содержит 5-децен. При гидроборировании внутренние двойные связи значительно менее реакционноспособны, чем терминальные, поэтому 5-децен не подвергается гидроборированию 9-BBN и легко отделяется. Это позволяет получать целевые продукты высокой чистоты (>99 %). С практической точки зрения важно, что при протонолизе цирконоценпроизводных HCl снова образуется  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$ . Последний можно выделить и использовать вновь [187]. Необходимо отметить, что нам не удалось подобрать условия для селективного получения диена **13** при использовании последовательности гидроборирование-протонолиз. Во всех опытах мы получали смеси триена **12**, диена **13** и 5-децена. В дальнейшем диен **13** гидроборировали 9-BBN и окисляли боран перекисью водорода в щелочной среде получая спирт **14** высоким выходом. Последний при ацетилировании  $\text{AcCl}$  в присутствии пиридина с количественным выходом дает ацетат **15**.

Для синтеза Z-7-додецена и соответствующего ацетата осуществляли следующую последовательность реакций схема 2.6:

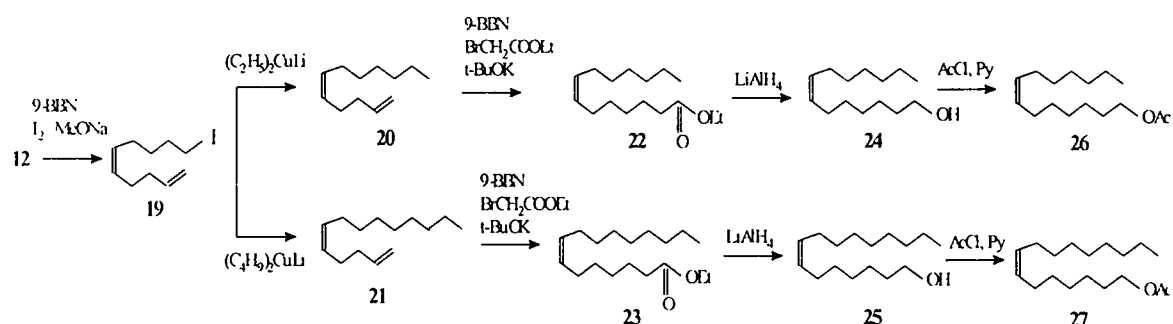


Диен **13** вводят в реакцию с  $\text{BrCH}_2\text{COOEt}$  в присутствии  $\text{Bu}^t\text{OK}$ , для удлинения углеводородной цепочки на два атома углерода при одновременном сдвиге внутренней двойной связи из положения 5 в положение 7. В результате получали эфир **16** с 70 % выходом. Ранее мы уже использовали комбинацию этих реакций для синтеза феромонов насекомых [160, 163] и в частности, феромона листовертки всеядной (*Archips podana*) [163]. Мы разработали методику очистки еноатов, которую использовали и в данном разделе (смотри также раздел 2.2). Эта методика заключается в том, что еноат омыляют, а затем соль растворяют в воде и раствор экстрагируют эфиром, что приводит к переходу примесей в эфирные вытяжки. Водный раствор соли подкисляют и выделяют кислоту. В дальнейшем

эфир **16** или полученную из него очищенную кислоту восстанавливали  $\text{LiAlH}_4$ , получая алкенол **17**, ацелирование которого приводило к ацетату **18**.

Для синтеза *Z*-7-гекса- **24** и *Z*-7-гексадеценаола **25** и соответствующих ацетатов **26** **27** (схема 2.7) мы использовали наращивание углеводородной цепи с помощью сочетания реакций гидроборирования- иодирования [188] с последующим крос-сочетанием [189] иод производного **19** с этил- или бутиллитийкупратом получая промежуточные 1,*Z*-5-додекадиен **20** и 1,*Z*-5-тетрадекадиен **21** соответственно. Последующие стадии превращения диенов аналогичны, описанным выше. Получение еноатов **22** и **23** их восстановление и ацелирование приводит к целевым спиртам **24** и **26** и ацетатам **26** и **27**.

Схема 2.7



Таким образом, *Z*-стереоселективный сометатезис циклооктадиена **1** и этилена **11** является удобным методом получения дека-1, (*Z*)-5,9-триена **12** – универсального полупродукта для синтеза различных соединений, содержащих *Z*-двойную связь в положениях 5 или 7. Подробные методики и данные физико-химических методов исследования полученных соединений приведены в экспериментальной части (глава 3) в разделе 3.3.1.

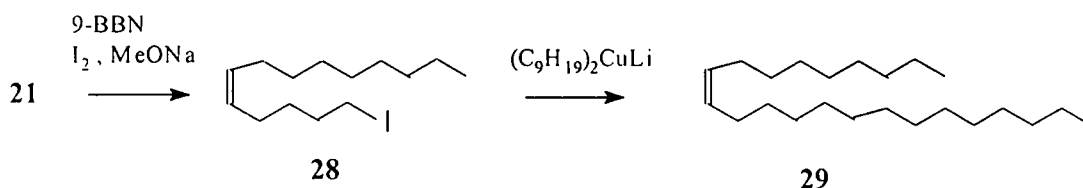
#### 2.4.2 Синтез *Z*-9 трикозена- компонента полового феромона комнатной мухи (*Musca Domestica*).

Известно, что *Z*-изомеры длинноцепных олефинов  $\text{C}_{21}$ - $\text{C}_{31}$ , имеющие двойную связь в положениях 9-14, входят в состав половых феромонов насекомых отряда двукрых (*Diptera*) [174,175], в частности *Z*-9-трикозен является главным компонентом феромона комнатной мухи (*Musca domestica*) [115]. Существующие методы синтеза данного соединения основаны на хорошо известных ацетиленовом и фосфорановом подходах [174,175]. Методы классической органической химии основаны на многостадийных схемах и требуют достаточно труднодоступных соединений, а каталитический метатезис, как уже упоминалось в литературном обзоре, не позволяет получить чистый *Z*-9 трикозен, если не прибегать к специальному разделению.

В данном разделе мы использовали стереоселективный сометатезис циклооктадиена (ЦОД) **1** с этиленом **2** для синтеза мускагура

Для синтеза *Z*-9 трикозена **29** (схема 2.8) использовали (*Z*)-тетрадека-1,5-диен **21**, который получен в предыдущем разделе аналогично **20**, взаимодействием иодпроизводного **19** с бупиллигийкупратом. При взаимодействии **21** с 9-BBN и последующем иодировании образуется 14-иодо-тетрадец-(*Z*)-9-ен **28**, который при взаимодействии с нониллитийкупратом дает целевой *Z*-9 трикозен **29** (схема 2.8).

Схема 2.8



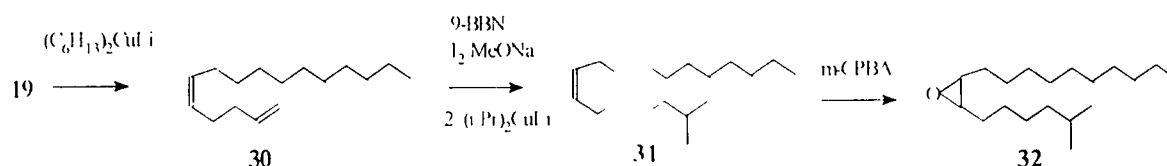
Таким образом впервые получен чистый *Z*-9 трикозен с использованием стереоселективного сометатезиса. Физико-химические данные целевого и промежуточных соединений приведены в разделе 3.3.3.

### 2.4.3 Синтез рацемического *Z*-7,8-эпокси-2-метилоктадекана полового аттрактанта непарного шелкопряда (*Limantria dispar*).

Известно, что рацемический *Z*-7,8-эпокси-2-метилоктадекан (диспарлур) является половым аттрактангом опасного вредителя лиственных лесов и садов - непарного шелкопряда (*Lymantria dispar*) [116]. Существующие методы синтеза данного соединения основаны на ацетиленовом, фосфорановом [139,174,175] и метатезисном подходах [111, 113]. Методы классической органической химии многостадийны и требуют труднодоступных соединений, а каталитический метатезис не позволял получить чистый *Z*-стереоизомер.

В данном разделе мы предлагаем использовать стереоселективный сометатезис циклооктадиена (ЦОД) **1** с этиленом **11** для синтеза рацемического *Z*-7,8-эпокси-2-метилоктадекана (диспарлур). Синтез, этого коммерчески важного аттрактанта, подобен синтезу *Z*-9-трикозена и включает последовательные стадии наращивания углеводородной цепи с использованием гидроборирования-иодирования [188] и кросс-сочетания [189] (схема 2.9)

Схема 2.9



10-Иодо-1,Z-5-декадиен **19** наращивали на 6 атомов с помощью  $(C_6H_{13})_2CuLi$ , с одной стороны, а  $(i-Pr)_2CuLi$  позволял вводить нужный метил с одновременным наращиванием цепи на 2 атома углерода, с другой стороны

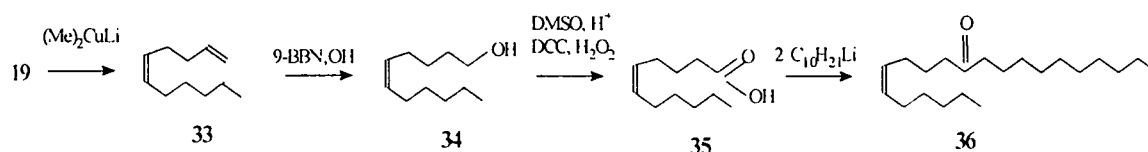
Стандартная процедура эпексидирования 2-метил-Z-7-октадецена **31** с помощью мета-хлорнадбензойной кислоты (m-CPBA) приводила к диспарлуру **32** с физико-химическими характеристиками близкими к описанным в работе [116] (смотри раздел 3.3.4).

#### 2.4.4 Синтез генэкоз-(Z)-6-ен-11-она - полового феромона волнянки псевдотсуговой (*Orgyia pseudotsugata*).

Известно, что генэкоз-(Z)-6-ен-11-он основной компонент полового феромона волнянки псевдотсуговой (*Orgyia pseudotsugata*)- вредителя хвойных лесов [184]. Интересно, что при полевых испытаниях, синтезированные Z- и E- изомеры, обладали аттрактивными свойствами, однако природный Z- изомер значительно более активен [184]. Эти соединения получают из труднодоступных соединений, используя различные схемы, основанные на классических синтезах органической химии [174, 175]

Для синтеза генэкоз-(Z)-6-ен-11-она **36** ранее использовались только классические методы синтеза.

В данном разделе стереоселективный сомегаезис ЦОД с этиленом использован для синтеза полового феромона волнянки псевдотсуговой (*Orgyia pseudotsugata*). Для получения ундека-1,-(Z)-5-диена **33** (схема 2.10) проводили реакцию кросс-сочетания 10-иодо-1,Z-5-декадиена **19** с метиллитийкупрагом. Затем из **33** с помощью гидроборирования-окисления с высоким выходом получали ундец-(Z)-5-ен-1-ол **34**, который окисляли ДМСО до альдегида, а затем до ундец-(Z)-5-еновой кислоты **35**. Взаимодействие последней с двумя эквивалентами дециллития, аналогично процедуре описанной в статье [23], приводило к целевому генэкоз-(Z)-6-ен-11-ону **36** (Схема 2.10).



Таким образом предложен новый синтез полового феромона волнянки псевдотсуговой (*Orgyia pseudotsugata*) на основе реакции сометатезиса доступных циклооктадиена и этилена

#### 2.4.5 Синтез (Z+E)-ундец-5-еновых кислот - полового феромона кожееда коллекционного (*Anthrenus verbasci*).

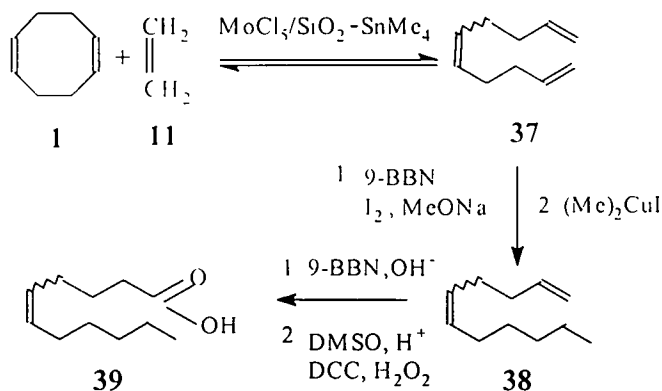
Кожеед коллекционный (*Anthrenus verbasci*) является одним из наиболее опасных вредителей энтомологических и зоологических музеев наносящих ущерб чучелам насекомых и животных [190] В 1985 году Kuwahara и Nakamura установили, что половой феромон (ПФ) этого насекомого состоит из смеси (Z+E)-ундец-5-еновых кислот в соотношении Z/E=85/15. Они получили его синтетический аналог с соотношением стереоизомеров Z/E=75/25, используя реакцию Виттига [185]. Позднее Harada и Mori, исходя из 2-гидрокситетрагидропирана и трифениламинфосфорана, достигли более близкого к природному соотношения стереоизомеров Z/E=82/18 [191].

В предыдущих разделах разработаны синтезы (Z)-5- (Z)-7-моноеновых компонентов ПФ насекомых отряда чешуекрылых, так же как и (Z)-трикоз-9-ена, (Z)-7,8-эпокси-2-метилоктадекана, генэкоз-(Z)-6-ен-11-она -

- ПФ комнатной мухи (*Musca Domestica*), шелкопряда непарного (*Limantrya Dispar*), волнянки псевдотсуговой (*Orgyia pseudotsugata*) соответственно. В качестве ключевой реакции мы использовали (Z)-стереоселективный сометатезис ЦОД и этилена.

В данном разделе для получения точной копии феромона кожееда коллекционного (*Anthrenus verbasci*) мы использовали как стерео- так и нестереоселективные варианты их сометатезиса

Как уже отмечалось в разделе 2.3 при практически полной конверсии 1 стереосостав образующегося в результате сометатезиса дека-1,5,9-триена приближается к термодинамически равновесному (Z/E=16/84). Так, при температуре 20 °С, давлении этилена 10 ат через 48 часов конверсия 1 составляет 99,5 % при стереосоставе дека-1,5,9-триена Z/E=21/79. Таким образом, используя образцы триена полученные при различных условиях сометатезиса можно достигнуть стереосостава Z/E=85/15. Смешением двух образцов триена с соотношением Z/E=99/1 и Z/E=21/79 (10 г и 2.18 г соответственно) приготовлен образец триена 37 с Z/E=85/15. стереосоставом, необходимый, для синтеза точной копии природного феромона (схема 2.10)



Этот образец, наряду с характерными для *Z*-изомера полосами в ИК- и ЯМР- спектрах, содержал специфичные для *E*-изомеров полосы. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 950 (*E* Н-С=C-Н). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$   $\delta$ , м.д.): 5.42 (м, 2 Н, - $\text{CH}=\text{CH}$ -). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$   $\delta$ , м.д.): 130.2 ( $\text{CH}=\text{CH}$ )<sup>4</sup>.

Этот триен **37** подвергали парциальному региоселективному гидроборированию-иодированию используя 9-BBN в качестве гидроборирующего агента. Для получения (*Z+E*)-ундека-1,5-диена **38** проводили реакцию кросс-сочетания 10-иодо-1, (*Z+E*)-5-декадиена с метиллитийкупратом (аналогично процедуре описанной в предыдущем разделе). Затем из (*Z+E*)-ундека-1,5-диена с помощью гидроборирования-окисления с высоким выходом получали (*Z+E*)-ундец-5-ен-1-ол, который окисляли ДМСО до альдегида, а затем до (*Z+E*)-ундец-5-еновой кислоты **39**.

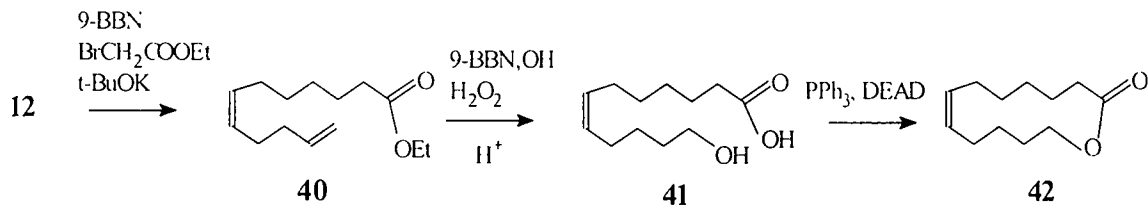
Таким образом предложен новый препаративно удобный синтез полового феромона кожседа коллекционного на основе реакции сометатезиса доступных циклооктадиена и этилена

## 2.5 Синтез *Z*-7-додецен-12-олида- компонента агрегационных феромонов жуков-плоскотелок.

Основной продукт стереоселективного сометатезиса ЦОД и этилена дека-1, (*Z*)-5,9-триен **12** может использоваться для синтеза разнообразных  $\alpha, \omega$ -бифункциональных производных таких как диспирты, дикислоты, галоидкислоты, галоидспирты сложные эфиры окси- или галоидкислот оксикислоты. Концевые двойные связи триена **12** могут быть функционализированы с помощью разнообразных методик гидроборирования - функционализации, причем, как с увеличением числа атомов углерода, так и без. В данном разделе приведен синтез *Z*-7-додецен-12-олида **42**- компонента агрегационных феромонов

жуков-плоскоте ток [139] в котором  $\alpha,\omega$ -оксн кнслота **41** нспользована в качестве промежуточного вещества (схема 2 11)

Схема 2 11



Методики гидроборирования-функционализации с увеличением углеводородной цепи на два атома углерода, а также гидроборирования-окисления аналогичны описанному в разделе 3 3 Лактонизацию осуществляли с помощью трифенилфосфина и диэтилазодикарбоксилата (DEAD) [192] раздел 3 4 6

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за чистотой растворителей, исходных и полученных соединений, а также за ходом реакций осуществляли с помощью ГЖХ с использованием хроматографа ЛХМ-8МД с пламенно-ионизационным детектором и интегратором ИЦ-26 (кварцевая колонка 50м x 0,2 мм), стационарные фазы - СКТФП или SE-30, газ носитель - H<sub>2</sub>, в условиях линейного программирования температуры (12 °С/мин) от 35 °С до температуры на 100 °С ниже, чем температура кипения соответствующего соединения. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C регистрировали на спектрометре Bruker MSL-300 в CDCl<sub>3</sub> относительно Me<sub>4</sub>Si. ИК-спектры получены на приборе "Specord IR-75" в тонком слое. Масс-спектры (ЭУ) регистрировали на приборе Kratos MS-80 или Finigan MAT 95 XL 70 (эВ). Определение стереоизомерного состава основано на данных ГЖХ, ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C. Все реакции, а также подготовку исходных соединений и растворителей осуществляли в атмосфере аргона особой чистоты, с использованием в качестве осушителя LiAlH<sub>4</sub>.

#### 3.1 Получение и физико-химические характеристики исходных соединений, реагентов, катализатора и сокатализатора.

Используемые в настоящей работе ЦОД и 1-гексен представляют собой химические реагенты фирмы Aldrich и Fluka, которые имели чистоту и физико-химические константы приведенные в таблице 3.1.

Таблица 3.1

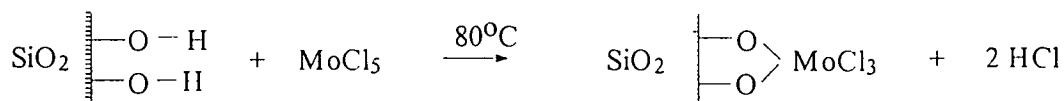
Название	Чистота %	Молекулярная масса	T <sub>кип</sub> °C	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Плотность г/см <sup>3</sup>
1-гексен	99	84.16	68	1.388	0.673
ЦОД	98	108.18	145	1.493	0.880

Все используемые соединения (кроме этилена) перед проведением реакций подвергали дополнительной очистке с помощью литий алюминий гидрида в атмосфере аргона особой чистоты.

Контроль за чистотой исходных и полученных соединений осуществляли методом ГЖХ на газовом хроматографе ЛХМ-8МД с капиллярной колонкой (50 м/0,2 мм, СКТФТ, газ-носитель - водород), пламенно-ионизационным детектором и интегратором ИЦ-26, а также аналогово-цифровым преобразователем «Экохром».

### 3.1.1 Методика приготовления катализатора

Методика представляет собой так называемый способ твердофазного обмена, при котором порошок хлорида молибдена(V) нагревают в вакууме с навеской силикагеля, контролируя процесс закрепления по выделяющемуся хлористому водороду. Закрепление протекает на поверхности силикагеля, по-видимому, в соответствии со схемой 3 1:



Силикагель марки АСКГ с размером частиц (0,2 – 0,3 мм) нагревают в смеси концентрированных соляной и азотной кислот в течение 6 часов, затем промывают дистиллированной водой до отрицательной реакции промывных вод на ионы хлора. Обработанный таким образом силикагель сушат на воздухе при 120°C в течение 4 часов, а потом в вакууме при 0,5 · 10<sup>-3</sup> мм рт. ст. и при 300°C также в течение 4 часов. Затем к навеске силикагеля (10 г) добавляют навеску хлорида молибдена (V) (0,61 г). Полученную смесь вакуумируют до давления 0,5 · 10<sup>-3</sup> мм рт.ст. и выдерживают при 80 °С 6 часов, периодически перемешивая. В таких условиях осуществляется полное закрепление навески хлорида, о чем свидетельствует прекращение выделения хлористого водорода и отсутствие хлорида молибдена (V) в четыреххлористом углеводе при экстракции последним навески катализатора. После закрепления получают катализатор, содержащий 2 24 · 10<sup>-4</sup> моль [Mo] на 1 г массы

### 3.1.2 Синтез сокатализатора – тетраметилолова.

В литровую круглодонную колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником, хлоркальциевой трубкой, термометром и капельной воронкой, помещали 50 г (2,06 моль) стружек магния в 600 мл дибутилового эфира. Готовили раствор 225 г (1,59 моль) свежеперегнанного метилйодида в равном объеме того же растворителя. После прибавления нескольких кристаллов йода в колбу вводили при перемешивании 3-5 мл раствора метилйодида. Остальное количество метилйодида добавляли по каплям со скоростью, необходимой для умеренного кипения реакционной смеси, на что требовалось около 3 часов. В смесь после охлаждения до комнатной температуры прибавляли по каплям в течение 2 часов 75 г (0,29 моль) безводного тетрахлорида олова. Реакционную смесь кипятили еще час и оставляли на несколько часов. Обратный холодильник заменяли нисходящим, смесь тетраметилолова и дибутилового эфира отгоняли из реакционной колбы

Чистое тетраметилолово выделяли на колонке, состоящей из 35-40 теоретических тарелок, при температуре 76,6 °С при 748 мм рт ст. Выход 85-91 %

### 3.1.3 Синтез 9-боробициклононана (9-BBN).

В 1 литровую колбу, снабженную магнитной мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, предварительно заполненную аргоном, помещают 150 мл 2.0 М раствора комплекса борана с тетрагидрофураном в абсолютном тетрагидрофуране. Содержимое колбы охлаждают до 0 °С, а затем прикапывают 150 мл 2.0 М раствора 1,5-циклооктадиена при быстром перемешивании 60 минут поддерживая температуру примерно 0 °С. Капельную воронку промывают 10 мл тетрагидрофурана для удаления следов циклооктадиена. Смесь нагревают и кипятят в течение 1 часа. Затем охлаждают до 0°С при этом 9-BBN выпадает в осадок, который промывают холодным пентаном. Твердый осадок нагревают (50 °С) в вакууме и получают 22 г твердого димерного 9-BBN (выход 60 %).

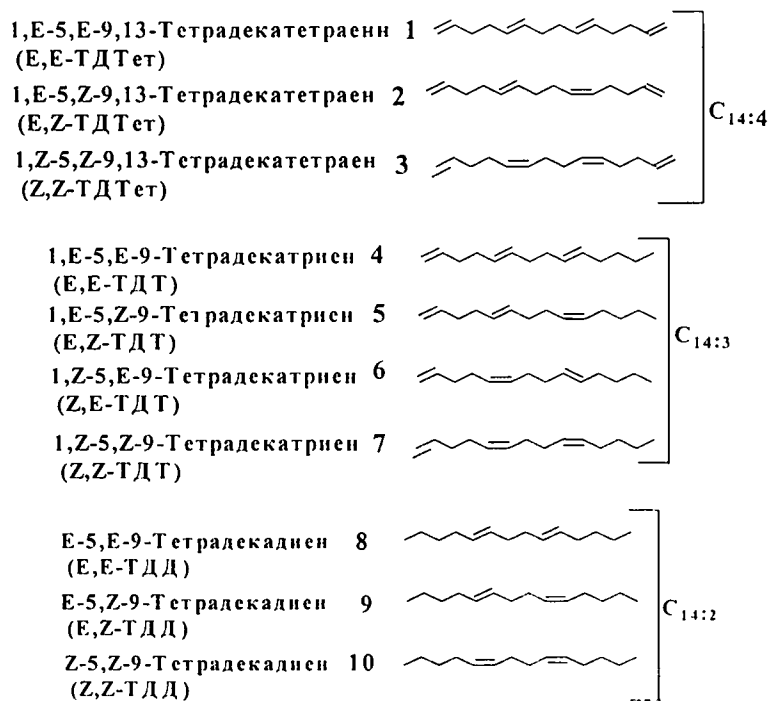
### 3.1.4 Синтез этилового эфира бромуксусной кислоты.

Синтез эфира состоит из получения бромуксусной кислоты и ее этерификации этанолом. Смесь 1 литра (17,5 моль) ледяной уксусной кислоты, 700 мл уксусного ангидрида и 1 мл пиридина помещают в трехлитровую колбу, капельной воронкой, мешалкой и обратным холодильником. Смесь нагревают до кипения, а затем добавляют 1 мл брома и перемешивают до обесцвечивания. Затем прикапывают остальное количество брома 1124 г с такой скоростью, чтобы смесь становилась бесцветной перед тем как следующая капля брома попадет в колбу. Смесь охлаждают и 75 мл воды добавляют для разрушения уксусного ангидрида. Избыток уксусной кислоты и воды удаляют в вакууме (35 мм рт ст). Получают практически чистую бромуксусную кислоту 845 г. В эту кислоту добавляют 610 мл этанола, 950 мл бензола и 15 мл концентрированной серной кислоты. Смесь нагревают на кипящей водяной бане с ловушкой Дина-Старка. Затем смесь промывают 15 литрами 1 % соды, а затем водой до нейтральной реакции. Реакционную массу разгоняют 154 155/759 мм. рт. Выход эфира 818 г (70 %).

## 3.2 Исследование продуктов сометатезиса ЦОД с 1-гексенем и этиленом методами газожидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.

Анализ исходных соединений и продуктов реакций проводили на газожидкостном хроматографе ЛХМ-8 МД и хроматомасс-спектрометре Kratos-80 или Finigan MAT 95 XL 70 (ЭВ). Приборы оборудованы пламенно-ионизационным детектором, интегратором с автоматической коррекцией нулевой линии и кварцевыми капиллярными колонками длиной 50 метров и внутренним диаметром 0.16-0.2 мм., заполненные полиметилсилоксановыми полимерами SE-30 или СКТФП. В качестве газа носителя использовали водород, который, по сравнению с гелием, позволяет сократить время анализа при той же самой эффективности деления. Масс спектры, обычно, снимали при энергии электронов 70 эв. На страницах 89-90 приведены типичные хроматограммы продуктов сометатезиса ЦОД с 1-гексенем на колонке

с SE-30 и СКГФП, которые подтверждают общую схему и демонстрируют наличие всех теоретически ожидаемых продуктов, включая стереоизомеры. Колонка с фазой СКГФП позволяет определять стереосостав 1- E-ДТ, 2- Z-ДТ, 3- E-ДЦ, 4- Z-5-ДЦ; 5- E-5-Д, 6- Z-5Д, 7-E,E-ТДЦ; 8-(ΣE,Z-ТДЦ, E,Z-ТДТ), 9-Z,E-ТДТ, 10-(ΣZ,Z-ТДЦ, E,E-ТДТет), 11-(ΣE,Z-ТДТет, Z,Z-ТДТ); 12-Z,Z-ТДТет. (рис. 19). В области C14 как уже отмечалось возможно существование 10-ти нижеприведенных стереоизомеров



Масс спектральный анализ реакционных смесей однозначно подтверждает строение полученных соединений. Следует отметить, что масс спектры индивидуальных стереоизомеров имеют, близкую фрагментацию, но в том случае когда существует два стереоизомера, они немного отличаются интенсивностью ионного тока молекулярного иона. Когда в молекуле присутствует большее количество двойных связей с разной геометрией, тогда спектры практически одинаковы. Более термодинамически устойчивые транс изомеры имеют несколько большую интенсивность ионного тока  $M^+$ . На рис. 20 представлен спектр 1,Z-5,9-декатриена. Видно, что молекулярный ион отсутствует, но присутствует  $[M-1]$ . В спектре E изомера  $M^+$  ион обнаружен. Еще одна общая закономерность заключается в том, что, чем выше степень ненасыщенности, тем интенсивность молекулярного иона полиена меньше (сравни спектры на рис. 20-22, рис. 23-25, рис. 26-28). Масс спектры ацетатов и спиртов не имеют молекулярного иона и их спектры близки к спектрам соответствующих полиенов. Этиловые эфиры кислот имеют молекулярный ион и их фрагментация типична для данного класса соединений:  $[M-OEt]^+$   $[M-NOEt]^+$   $[M-CH_2=COHOEt]^+$

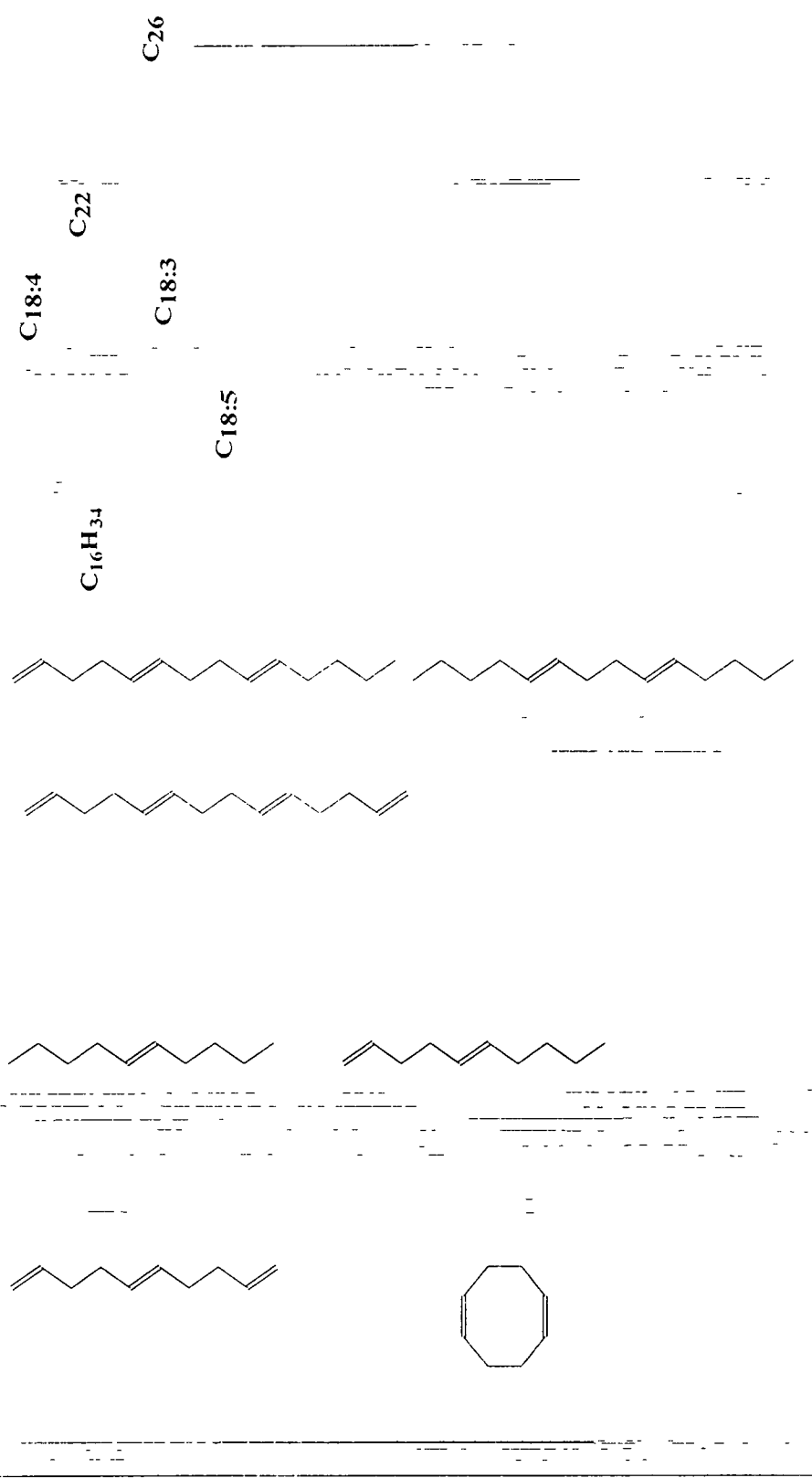


Рис. 18 типичная хроматограмма реакционной смеси сометатезиса ЦОД 1-гексена на колонке с фазой SE-30

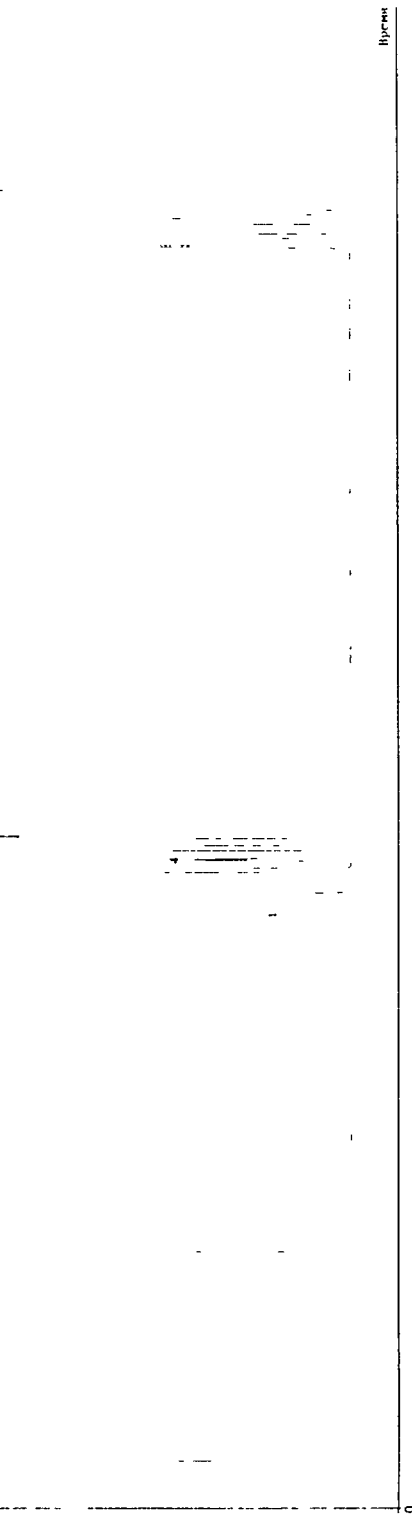


Рис. 19 Фрагмент хроматограммы реакционной смеси сометатезиса ЦОД 1-гексена на колонке с фазой СКТФП

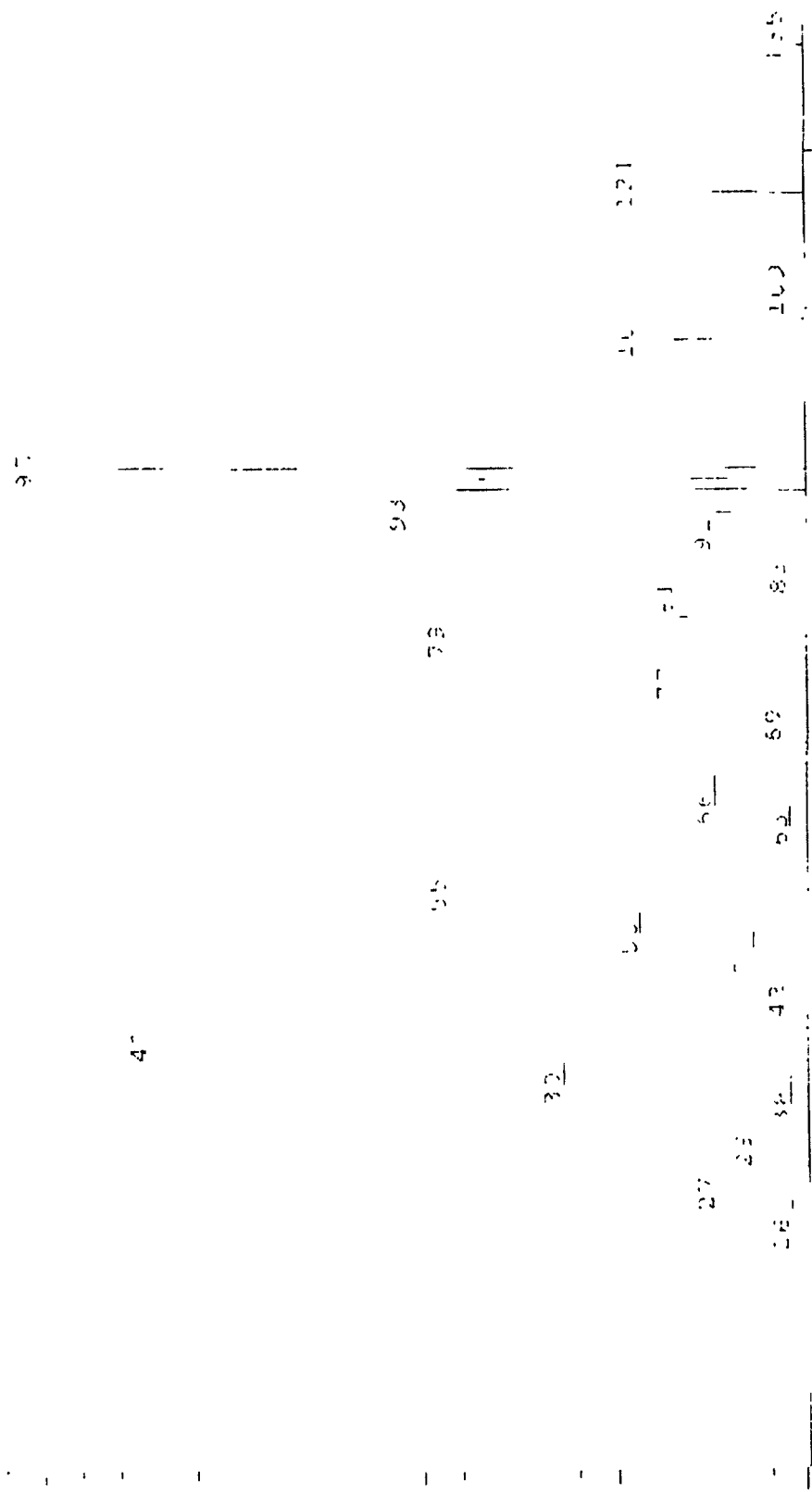


Рис. 20 Масс-спектр 1,Z-5,9-декатрисена

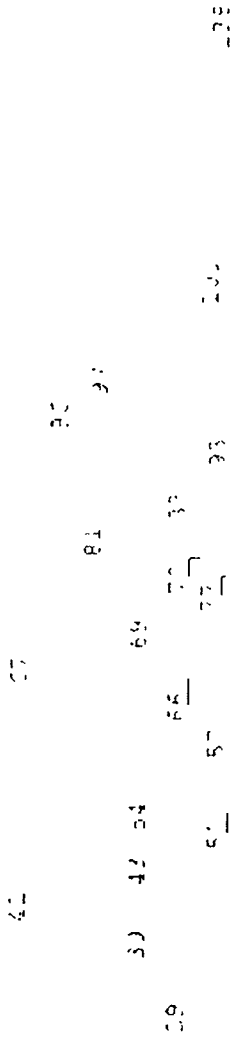


Рис 21 Масс-спектр 1,5-декадиена

20

141

13

20

5

12

14

16

6

7

15

17

18

20

22

24

26

30

32

34

36

38

40

42

Рис 22 Масс-спектр 5-децена

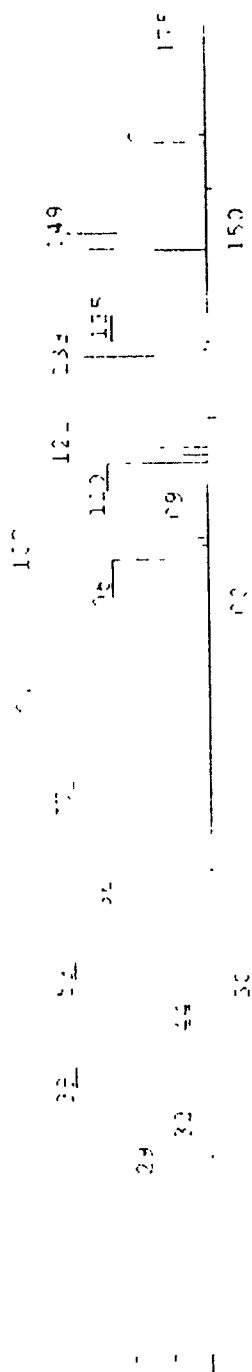


Рис 23 Масс-спектр 1,5,9,13-тетрадекатетраена

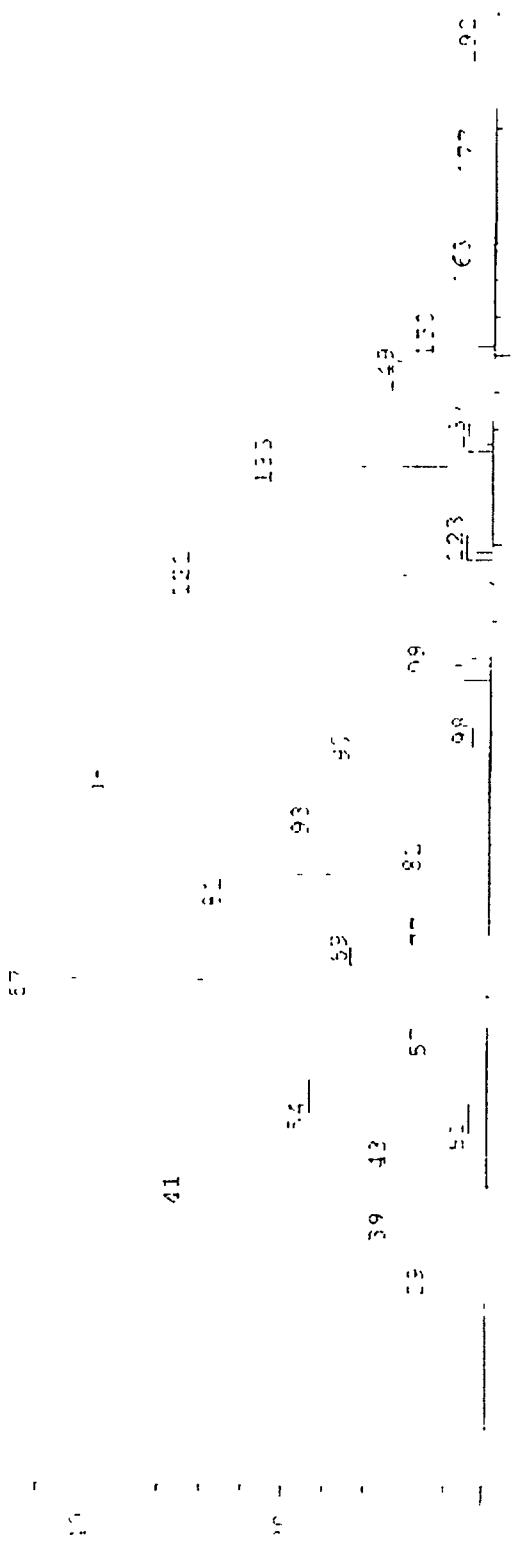


Рис. 24 Масс спектр 1,5,9-тетрадекатриена.

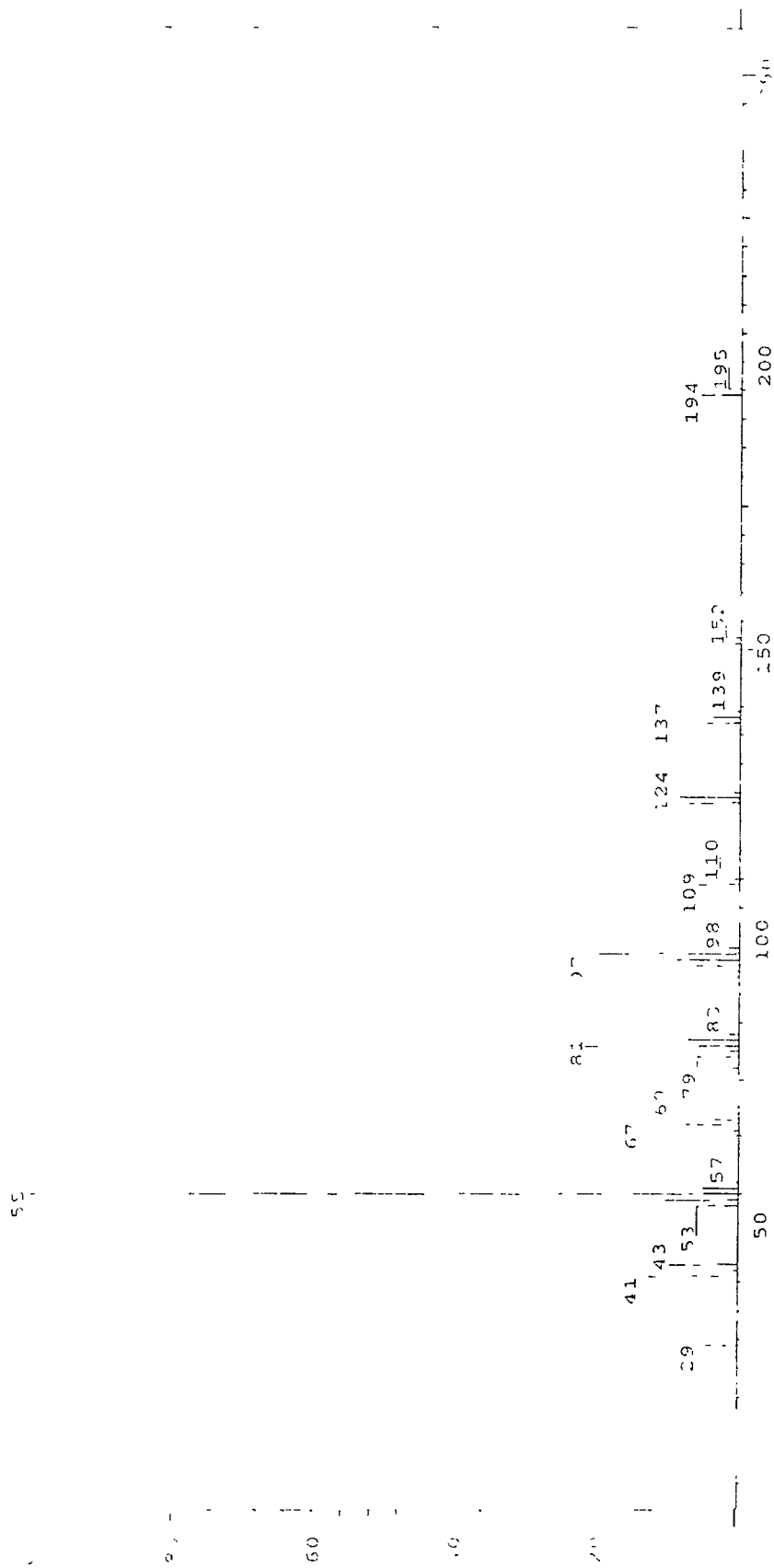


Рис 25 Масс-спектр 5,9-тетрадекадиена

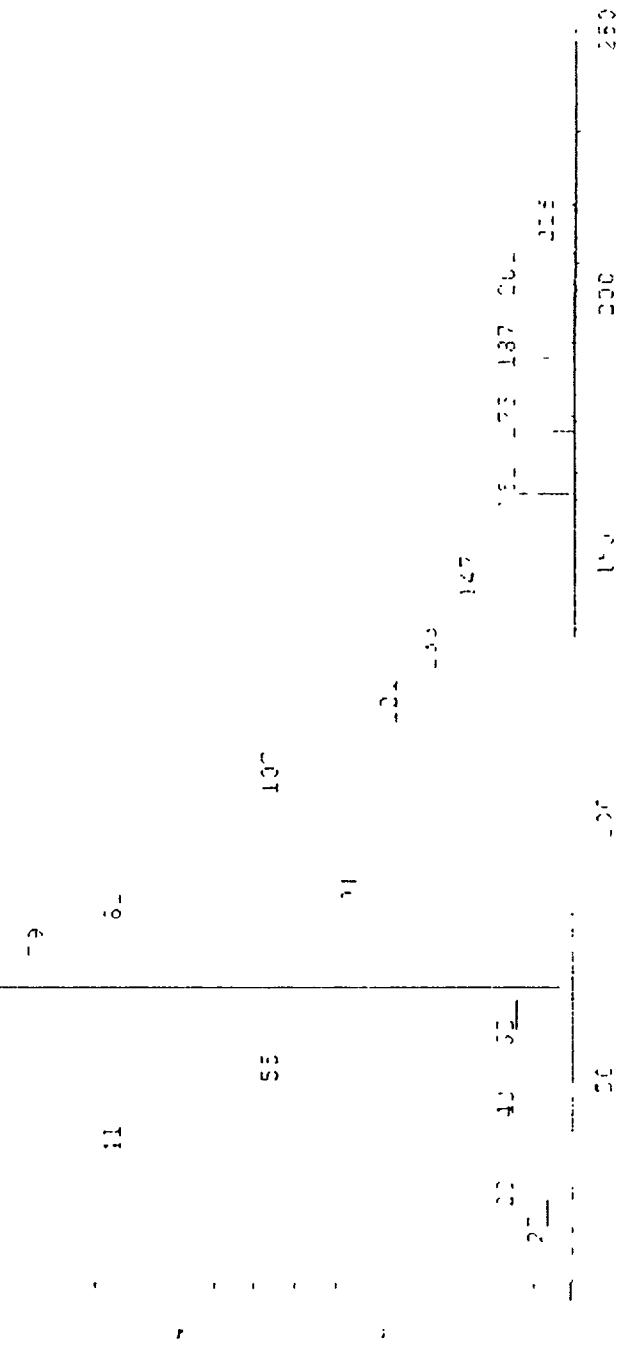


Рис. 26 Масс-спектр 1,5,9,13,17-октадекапентаена

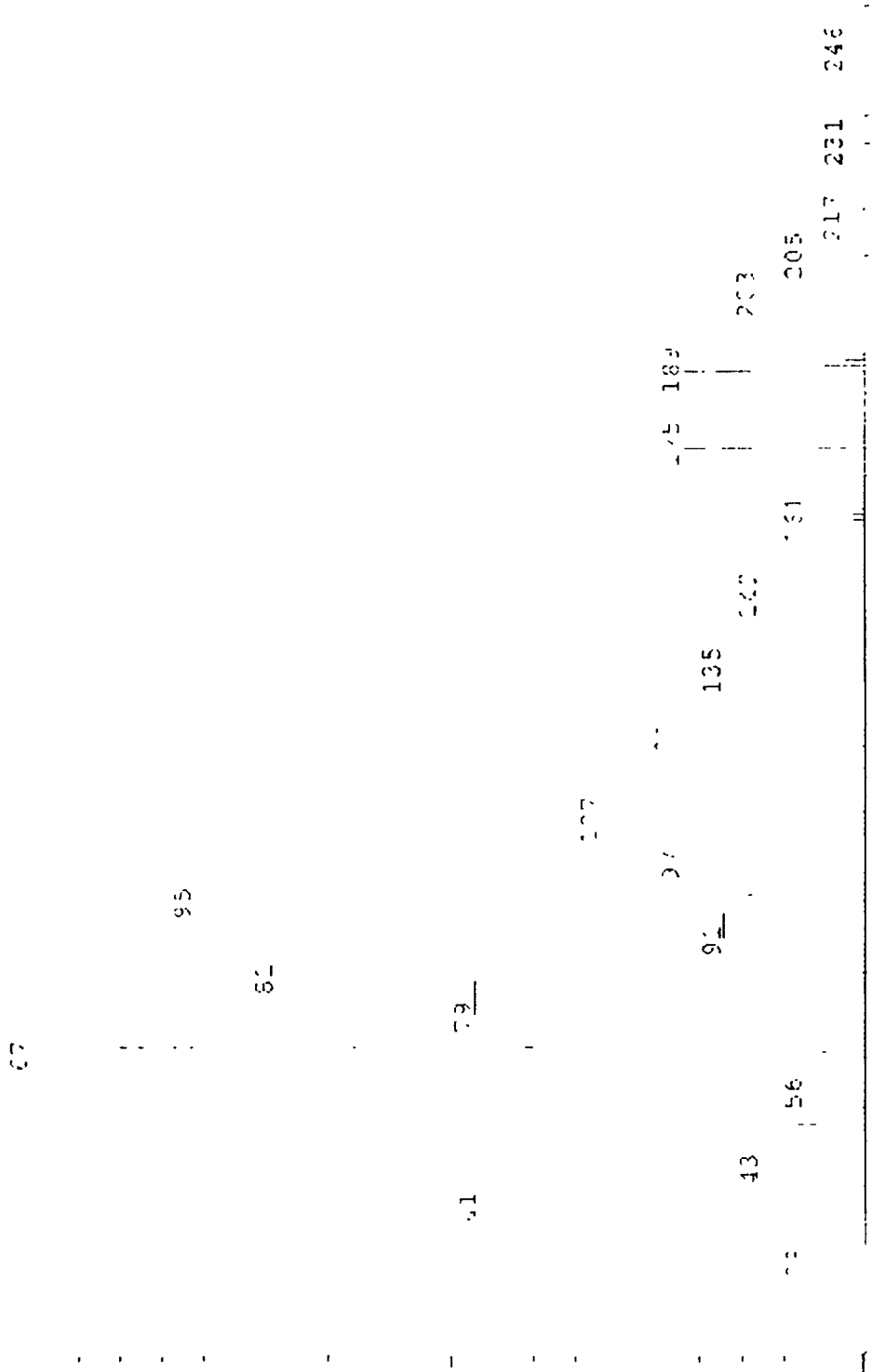


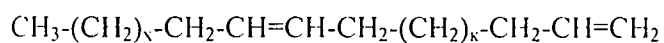
Рис. 27 Масс-спектр 1,5,9,13-октадекатетраена



### 3.3 Методики получения целевых, промежуточных соединений и их физикохимические характеристики.

В настоящей работе наряду с масс-спектрометрией использовали протонную и  $C^{13}$  ядерную магнитную спектроскопию высокого разрешения ( спектрометры «Bruker WP-200» Bruker MSI.-300») Спектры полученных соединений снимали в растворе  $CDCl_3$  используя в качестве внешнего  $Me_4Si$ . Спектры позволили однозначно установить структуры соединений выделенных в чистом виде. К ним относятся полиены с одной концевой связью, с двумя концевыми связями и неимеющие концевых двойных связей и функциональные производные. Полиены с одной концевой связью, в частности, 1,Δ-диены содержат шесть типов протонов, которые имеют следующие приблизительные значения химических сдвигов выраженные в миллионных долях (м д):

1 2 3 5 5 3 2 3 6 4



1. протоны метильных групп (0.89)

2 протоны метиленовых групп несоединенных с двойными связями (1.29-1.4)

3 протоны метиленовых групп соединенных с двойными связями (2.0)

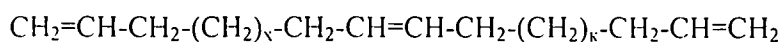
4 протоны двойной связи α-углеродного атома (4.9)

5 протоны внутренней двойной связи (5.3)

6 протон двойной связи β-углеродного атома (5.7)

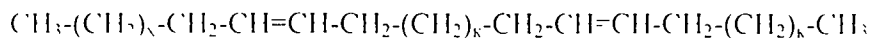
Как видно из формулы спектры 1,Δ-диенов должны отличаться лишь числом протонов метиленовых групп неприсоединенных к двойным связям т.е. интенсивностью (интегралом) данной группы протонов. Для всех 1,Δ-диенов наблюдали это отличие. Для полиенов имеющих несколько внутренних двойных связей, наряду с вышеупомянутым отличием, наблюдали различие в интенсивностях протонов внутренней двойной связи и протонов метиленовых групп, присоединенных к двойным связям, в строгом соответствии со структурными формулами

Спектры полиенов с двумя концевыми связями не имеют протонов метильной группы и только этим они отличаются от спектров вышеупомянутых полиенов.



В спектрах полиенов неимеющих концевых двойных связей не обнаружено сигналов протонов в области 4.9 и 5.7 м д., характерных для концевой двойной связи. Таким образом спектры данных соединений имеют лишь четыре группы протонов. Интенсивности которых, исключая протоны метильных групп, зависят от количества двойных связей и чисел углеродных атомов

1 2 3 4



Протонные спектры других соединений также полностью соответствуют теоретически ожидаемым (смотри разделы 3.3.1-3.3.7)

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ , также однозначно описывают структуру полученных соединений. Спектры транс изомеров отличаются от спектров цис изомеров сигналами в области двойной связи и области метиленовых групп присоединенных к двойной связи. Транс изомеры имеют на 0.2-0.5 м.д. большие хим сдвиги в области углеродных ядер двойной связи.

Таким образом, использование совокупности физико-химических методов анализа позволило установить структуры полученных соединений (смотри разделы 3.3.1-3.3.7), и выявить некоторые общие закономерности физико-химических характеристик полученных соединений в зависимости от их строения.

### 3.3.1 Методики получения *Z-7,Z-11*- и *Z-7,E-11*-гексадекаденилацетатов, промежуточных соединений и их физикохимические характеристики.

#### 1,5*Z*,9*Z*-тетрадекатриен (3) и 1,5*Z*,9*E*-тетрадекатриен (4) :

В стальной автоклав, снабженный мешалкой, манометром, устройством для отбора проб, загружали  $\text{MoCl}_5/\text{SiO}_2$  (10 г, 2.2 ммоль Mo), и 1-гексен 2 (222 г, 2.64 моль). Затем из специальной емкости, добавляли раствор  $\text{Me}_4\text{Sn}$  (1.1 г, 6.0 ммоль) в циклооктадиене 1 (95 г, 0.88 моль). Через 20 минут реакционную массу отделяли от катализатора и после ректификации получали фракцию состоящую из триенов 3, 4,  $\text{C}_{14:2}$  (3.2 г),  $\text{C}_{14:4}$  (0.8 г). Т кип 235-240 °C (760 Торр). Чистота 97%. Масс-спектры 3 и 4 близки между собой,  $m/z$  (100%)  $[\text{M}]^+$  192 (2), 41  $[\text{M}-151]^+$  (100). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$   $\delta$ , м.д.): 0.9 (т, 3H, Me), 1.3-1.4 (м, 4H,  $2\text{CH}_2$ ), 2.0-2.2 (м, 10H, 5  $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$ ), 4.91 (т, 2H,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ), 5.3 (м, 4H,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), 5.7 (м, 1H,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ). ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$   $\delta$ , м.д.): 13.9 ( $\text{CH}_3$ ) 27.0-32.7 ( $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$ ), 34.0 ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ ), 114.8 ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 129.6-130.2 ( $\text{CH}=\text{CH}$ ), 138.5 ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ). ИК-спектр,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 735 (*Z* H-C=C-H), 975 (*E* H-C=C-H), 1640 (C=C).

*7Z,11Z*-гексадекадениноат (5) и *7Z,11E*-гексадекадениноат (6) : К суспензии 9-BBN (26.8 г, 0.22 моль) в 150 мл абс. THF (12 °C), добавляли фракцию состоящую из триенов 3, 4 и  $\text{C}_{14:2}$  (3.2 г),  $\text{C}_{14:4}$  (0.8 г) (4.2 ммоль). Смесь перемешивали до тех пор пока суспензия не исчезала и затем 1 ч при 25 °C. THF удаляли в вакууме, а остаток охлаждали до

12<sup>o</sup>C и добавляли BrCH<sub>2</sub>COOEt (55 г, 0.33 моль), а затем по каплям раствор Bu<sup>t</sup>OK (37 г, 0.33 моль) в Bu<sup>t</sup>OH (250 мл), так чтобы температура не превышала 20<sup>o</sup>C. Перемешивали 2 ч и добавляли 3 N раствор CH<sub>3</sub>COONa, затем прикапывали 100 мл 30 %-ного H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Bu<sup>t</sup>OH и воду удаляли в вакууме, а остаток экстрагировали гексаном, промывали водой, сушили MgSO<sub>4</sub> и удаляли гексан. После дистилляции получали 25,4 г (44 %) смеси еноатов **5** и **6** с т.кип.=110<sup>o</sup>C (0.3 Торр). Чистота 83.0 %. Масс-спектры **5** и **6** близки между собой, m/z (I отн (%)) 280 [M]<sup>+</sup> (**2**), 235 [M-OEt]<sup>+</sup> (**7**), 234 [M-HOEt]<sup>+</sup> (**6**), 192 [M-CH<sub>2</sub>=COHOEt]<sup>+</sup> (**10**), 55 [M-225]<sup>+</sup> (**100**). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CCl<sub>4</sub>, δ, м.д.): 0.86 (м, 3H, Me), 1.30 (м, 11H, 3H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, 8H, 4CH<sub>2</sub>), 1.59 (м, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COO-), 1.96 (с, 4H, 2CH<sub>2</sub>-CH=), 2.18 (т, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COO-, J=7.0Гц), 4.02 (к, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, J=7.1Гц), 5.3 (м, 4H, -CH=CH-), ИК-спектр, γ/см<sup>-1</sup>: 710 (Z H-C=C-H) 975 (E H-C=C-H), 1640 (C=C).

#### **Z-7,Z-11-гексадекадиенилацетат **9** и Z-7,E-11-гексадекадиенилацетат **10**:**

Смесь еноатов восстанавливали LiAlH<sub>4</sub> и ацетилировали AcCl по стандартным методикам затем смесь полученных ацетатов разделяли на индивидуальные стереоизомеры с помощью “клатратной” техники. Полученные стереоизомеры имели следующие физико-химические характеристики:

**Z-7,Z-11-гексадекадиенилацетат:** Т.кип.=120<sup>o</sup>C (0.03 Торр) Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub> δ, м.д.) C0 (170.64), CH<sub>3</sub> (20.86), C1 (64.46), C2 (25.92), C3 (28.94), C4 (29.65), C5 (31.99), C6 (27.18), C7 (130.16), C8 (129.26), C9 (27.48), C10 (27.18), C11 (129.86), C12 (128.97), C13 (27.06), C14 (28.71), C15 (22.37), C16 (13.99).

**Z-7,E-11-гексадекадиенилацетат:** Т.кип.=120<sup>o</sup>C (0.03 Торр) Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub> δ, м.д.) C0 (170.73), CH<sub>3</sub> (20.89), C1 (64.48), C2 (25.91), C3 (28.67), C4 (29.61), C5 (32.30), C6 (27.17), C7 (129.73), C8 (129.25), C9 (27.47), C10 (31.82), C11 (130.62), C12 (129.54), C13 (32.75), C14 (28.91), C15 (22.22), C16 (13.95).

Таким образом данные физико-химических методов анализа полностью подтверждают структуру промежуточных и конечных продуктов синтеза.

**3.3.2 Методики получения Z-5-деценола Z-7-додеценолола Z-7-гексадеценолола, соответствующих ацетатов, промежуточных соединений и их физикохимические характеристики.**

**1,(Z)-5,9-Декатриен (12):** В стальной автоклав, снабженный мешалкой, манометром, устройством для отбора проб, загружали катализатор  $\text{MoCl}_5 \cdot \text{SiO}_2$  (10 г, 1.5 ммоль Мо) и ЦОД 1 (Fluka) (81 г, 0.75 моля), давление этилена **11** довели до 25 атмосфер. Затем из специальной емкости добавляли раствор  $\text{Me}_4\text{Sn}$  (1.07 г, 6.0 ммоль) в 93 мл толуола, насыщенный этиленом при 27 ат. Через 24 ч ( $20^\circ\text{C}$ ) реакционную массу отделяли от катализатора и после ректификации получали 55 г триена **12** с т.кип.  $169^\circ\text{C}$  (760 Торр),  $n_D^{20}$  1.4502. Содержание основного вещества - 99.0 %. Найдено (%): С, 88.11; Н, 11.85  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ . Вычислено %: С, 88.16; Н, 11.84. Масс-спектр,  $m/z$  (100%): 136  $[\text{M}]^+$  (3), 41  $[\text{M}-95]^+$  (100). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$   $\delta$ , м.д.): 2.15 (м, 8Н,  $\text{CH}_2\text{-CH=}$ ), 4.90 (м, 4Н,  $\text{CH}_2\text{=CH-}$ ), 5.39 (т, 2Н,  $\text{-CH=CH-}$ ,  $J=6.0$  Гц), 5.80 (м, 2Н,  $\text{-CH=CH}_2$ ) Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$   $\delta$ , м.д.): 27.0 ( $\text{CH}_2\text{-CH=CH}$ ), 34.0 ( $\text{CH}_2\text{=CH-CH}_2$ ), 114.8 ( $\text{CH}_2\text{=CH}$ ), 129.6 ( $\text{CH=CH}$ ), 138.5 ( $\text{CH}_2\text{=CH}$ ). ИК-спектр,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 730 ( $Z \text{ H-C=C-H}$ ), 1640 ( $\text{C=C}$ ).

**1,(Z)-5-Декадиен (13):** К раствору  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$  (18 г, 62.3 ммоль) и триена **12** (16.9 г, 124 ммоль) в 180 мл абс. THF добавляли по каплям 0.455 М раствор  $\text{LiAlH}_4$  (1.1 г, 32 ммоль) в 70.3 мл THF. Смесь перемешивали 1 час ( $20^\circ\text{C}$ ), а затем THF и непрореагировавший **12** отгоняли в вакууме. К остатку добавляли 90 мл гексана, а затем по каплям 70 мл 5%-ного водного раствора  $\text{HCl}$ . Водный слой отделяли, а раствор диена **13** в гексане нейтрализовали  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , промывали водой и сушили  $\text{MgSO}_4$ , а затем отгоняли гексан и перегоняли остаток. Получали 7.74 г (90 %) диена **13** с т.кип.  $=173^\circ\text{C}$  (760 Торр),  $n_D^{20}$  1.4391. Содержание основного вещества - 94.0 %. Масс-спектр,  $m/z$  (100%): 138  $[\text{M}]^+$  (5), 41  $[\text{M}-97]^+$  (100) Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$   $\delta$ , м.д.): 0.85 (м, 3Н,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 1.29 (м, 4Н,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ), 2.15 (м, 6Н,  $\text{-CH}_2\text{-CH=}$ ), 4.9 (м, 2Н,  $\text{CH}_2\text{=CH-}$ ), 5.39 (т, 2Н,  $\text{-CH=CH-}$ ,  $J=6.0$  Гц), 5.8 (м, 1Н,  $\text{CH=CH}_2$ ).

**Дец-(Z)-5-ен-1-ол (14):** К перемешиваемой при  $12^\circ\text{C}$  суспензии 9-BBN (3.7 г, 15.2 ммоль) в 30 мл абс. THF добавляли диен **13** (4.2 г, 30.4 ммоль). Смесь перемешивали 1 ч при  $12^\circ\text{C}$  и 1 ч при  $25^\circ\text{C}$ , а затем охлаждали до  $6^\circ\text{C}$  и добавляли к ней 30 мл метанола и 5 мл 3N NaOH и 20 мл 30%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$  с такой скоростью, чтобы температура не превышала  $20^\circ\text{C}$ . MeOH, воду и THF отгоняли в вакууме, а остаток экстрагировали гексаном. Экстракт промывали водой, сушили  $\text{MgSO}_4$ . После отгонки гексана и дистилляции получали 4.4 г (92 %) спирта **14** с т.кип.  $=90^\circ\text{C}$  (10 Торр),  $n_D^{20}$  1.4535. Содержание основного вещества - 99.2 %.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$   $\delta$ , м.д.) 0.90 (уш.с. 3H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 1.31 (уш.с. 6H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ), 1.51 (м. 2H,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ), 1.99 (уш.с. 4H, ( $\text{CH}_2\text{-CH=CH}$ )), 2.24 (уш.с. OCH), 3.52 (м. 2H,  $-\text{CH}_2\text{-O}$ ) 5.29 (уш.с. 2H,  $-\text{CH=CH-}$ ) ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$   $\delta$ , м.д.) 13.9 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 22.8, 26.7, 29.4, 29.9, 31.6, 32.3 ( $6\text{CH}_2$ ), 62.4 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 129.9, 130.1 ( $\text{CH=CH}$ )

**Дец-(Z)-5-енил-1-ацетат (15):** К раствору спирта **14** (4.4 г, 28.2 ммоль) и Ру (3.2 г, 40 ммоль) в 10 мл абс. гексана при 12 °С и перемешивании, прибавляли раствор  $\text{AsCl}$  (3.0 г, 38 ммоль) в 10 мл гексана, так чтобы температура не превышала 20 °С. Реакционную массу перемешивали 2 ч, затем разлагали водой и экстрагировали гексаном. Экстракт промывали водой, сушили  $\text{MgSO}_4$ . После отгонки гексана и дистилляции получали 5.2 г (93 %) ацетата **15** с т.кип.=105 °С (8 Торр),  $n_D^{20}$  1.4406. Содержание основного вещества - 99,2 %. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$   $\delta$ , м.д.): 0.90 (м, 3H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 1.30 (уш.с. 6H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ), 1.51 (м, 2H,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ), 2.0 (м, 7H, 3H,  $\text{CH}_3\text{-CO}$  и 4H,  $2\text{CH}_2\text{-CH=CH}$ ), 3.99 (т, 2H,  $-\text{CH}_2\text{-O}$ ,  $J=7.0$  Гц) 5.29 (т, 2H,  $-\text{CH=CH}$ ,  $J=6.0$  Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$   $\delta$ , м.д.): 14.0 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 20.8 ( $\text{CH}_3\text{-CO}$ ), 22.8, 26.3, 28.9, 29.4, 31.1, 32.9 ( $6\text{CH}_2$ ), 64.6 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 129.3, 130.2 ( $\text{CH=CH}$ ), 170.7 ( $\text{COO}$ ).

**Этил додец-(Z)-7-еноат(16):** К перемешиваемой при 12 °С суспензии 9-BBN (6 г, 25 ммоль) в 40 мл абс. THF, добавляли диен **13** (7.74 г, 45 ммоль). Смесь перемешивали 1 ч при 12 °С и 1 ч при 25 °С, затем THF отгоняли в вакууме. К остатку охлажденному до 12 °С добавляли  $\text{BrCH}_2\text{COOEt}$  (12 г, 70 ммоль), а затем по каплям раствор  $\text{Bu}^t\text{OK}$  (8 г, 70 ммоль) в  $\text{Bu}^t\text{OH}$  (60 мл), так чтобы температура не превышала 20 °С. Реакционную смесь перемешивали 2 ч и обработали 40 мл 3 N раствора  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , затем 20 мл 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ .  $\text{Bu}^t\text{OH}$  и воду отгоняли в вакууме, а остаток экстрагировали гексаном. Экстракт промывали водой, сушили  $\text{MgSO}_4$  и после отгонки гексана и дистилляции получали 6.2 г (55 %) эфир **16** с т.кип.=98 °С (0,3 Торр),  $n_D^{20}$  1.4430. Содержание основного вещества - 90.0 %. Масс-спектр,  $m/z$  (I отн (%)): 226  $[\text{M}]^+$  (5), 181  $[\text{M-OEt}]^+$  (11), 180  $[\text{M-NOEt}]^+$  (12), 138  $[\text{M-CH}_2\text{=COHOEt}]^+$  (16), 55  $[\text{M-171}]^+$  (100). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$   $\delta$ , м.д.): 0.86 (м, 3H, Me), 1.30 (м, 11H,  $-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-4CH}_2$ ), 1.59 (м, 2H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO-}$ ), 1.96 (уш.с. 4H,  $2\text{CH}_2\text{-CH=}$ ), 2.18 (т, 2H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO-}$ ,  $J=7.0$  Гц), 4.02 (к, 2H,  $-\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $J=7$  Гц), 5.28 (м, 2H,  $Z$  H-C=C-H), ИК-спектр,  $\nu/\text{cm}^{-1}$  710 ( $Z$  H-C=C-H).

**Додец-(Z)-7-ен-1-ол (17):** К перемешиваемой при 20 °С суспензии LiAlH<sub>4</sub> (1.9 г, 50 ммоль) в 25 мл абс THF прибавляли эфир 16.38 г, (16.8 ммоль) в 10 мл THF. Смесь нагревали до 50 °С и перемешивали 1 ч. Избыток LiAlH<sub>4</sub> разлагали 21 мл 10 % HCl. THF удаляли в вакууме, остаток экстрагировали гексаном, промывали водой, сушили MgSO<sub>4</sub>. После отгонки гексана и дистилляции получали 3.0 г (95 %) алкенола **17** с т.кип.=105 °С (0.3 Торр),  $n_D^{20}$  1.4552. Содержание основного вещества - 99.2 %. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub> δ, м.д.): 0.90 (уш.с, 3H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.31 (уш.с, 10H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.51 (уш.с, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O), 1.99 (уш.с, 4H, (CH<sub>2</sub>-CH=CH)), 2.24 (уш.с, OH), 3.52 (м, 2H, -CH<sub>2</sub>-O) 5.29 (уш.с, 2H, -CH=CH-). ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub> δ, м.д.): 14.1 (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 22.2, 25.9, 27.0, 27.3, 29.2, 29.9, 31.2, 32.9 (8CH<sub>2</sub>), 62.0 (CH<sub>2</sub>-O), 129.8, 130.2 (CH=CH).

**Додец-(Z)-7-енил ацетат (18):** К раствору спирта **17** (3.0 г, 16 ммоль) и Py (2.3 г, 30 ммоль) в 7 мл абс гексана при 12 °С и перемешивании прибавляли раствор AcCl (2.1 г, 27 ммоль) в 5 мл гексана так, чтобы температура не превышала 20 °С. Реакционную смесь перемешивали 2 ч, затем разлагали H<sub>2</sub>O и экстрагировали гексаном. Гексановые вытяжки промывали H<sub>2</sub>O, сушили MgSO<sub>4</sub>. После отгонки гексана и дистилляции получали 3.5 г (95 %) ацетата **18** с т.кип =90 °С, (0.3 Торр),  $n_D^{20}$  1.4432. Содержание основного вещества - 99.1 %. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub> δ, м.д.): 0.90 (м, 3H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.30 (уш.с. 10H. CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.51 (м, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O). 2.0 (м, 7H. 3H. CH<sub>3</sub>-CO и 4H, CH<sub>2</sub>-CH=CH), 3.99 (т, 2H, -CH<sub>2</sub>-O, J=7.0 Гц) 5.29 (т, 2H, -CH=CH, J=6.0 Гц) ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub> δ, м.д.) 14.0 (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 20.8 (CH<sub>3</sub>-CO), 22.5, 26.1, 27.0, 27.3, 28.8, 29.1, 29.9, 32.0 (8CH<sub>2</sub>), 64.6 (CH<sub>2</sub>-O), 129.3, 130.2 (CH=CH), 170.6 (COO).

### **1,(Z)-5-додекадиен (20):**

1. Гидроборирование-иодирование:

К суспензии 9-BBN (24.4 г, 0.1 моль) в 100 мл THF при 6 °С добавляли смесь 40 гр триена **12** (55 г, 0.4 моля) и смесь перемешивали до тех пор пока суспензия не исчезала. Затем смесь нагревали до комнатной температуры и перемешивали еще 1 час. После этого смесь охлаждали до -20 °С и раствор MeONa (10.8 г, 0.2 моля) в 100 мл MeOH и I<sub>2</sub> (50.8 г, 0.2 моля) в 150 мл THF были добавлены по каплям. После удаления растворителей остаток был экстрагирован гексаном. Экстракт промывали водой и сушили MgSO<sub>4</sub>. После удаления гексана и дистилляции в вакууме 18.6 г 10-иодо-1,(Z)-5-декадиена **19** было получено. Выход

35 % Т кип 125 °С (15 Торр) Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$   $\delta$ , м.д.) 1.3-2.2 (м, 10H,  $\text{C}\underline{\text{H}}_2$ ), 3.18 (т, 2H,  $\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{-I}$ ), 4.9 (т, 2H,  $\text{C}\underline{\text{H}}_2=\text{C}\underline{\text{H}}\text{-}$ ), 5.39 (т, 2H,  $-\text{C}\underline{\text{H}}=\text{C}\underline{\text{H}}\text{-}$ ), 5.8 (м, 1H,  $-\text{C}\underline{\text{H}}=\text{CH}_2$ )

2 Кросс-сочетание

Суспензию  $\text{CuBr}$  5.2 г (36 ммоль) и  $\text{LiCl}$ , 3.12 г (72 ммоль) в 120 мл THF перемешивали при комнатной температуре до получения раствора. Этот раствор был охлажден до  $-70$  °С, и 2.66 г (72 ммоль) этиллития было добавлено. После перемешивания в течение 1 часа 7.9 г (30 ммоль) 10-иодо-1,*Z*-5-декадиена **19** было добавлено. Смесь нагревали до комнатной температуры, и перемешивали еще 2 часа. Затем смесь гидролизовали 30 мл 5 % водной  $\text{HCl}$ . Органическая фаза была нейтрализована  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , промыта водой, и высушена над  $\text{MgSO}_4$ . После удаления растворителей и вакуумной дистилляции получали 3.65 г (20 ммоль) (*Z*)-додека-1,- 5-диена **20** (67 %) с т.кип.=201 °С (760 Торр),  $n_D^{20}$  1.4385. Содержание основного вещества - 98.0 %. Масс-спектр,  $m/z$  (1 отн (%)): 166 [M] (2), 138 [M-28] (3), 124 [M-42] (14), 96 (12), 81 (46), 67 (64), 55 (74), 41 (100). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$   $\delta$ , м.д.): 0.85 (м, 3H,  $\text{C}\underline{\text{H}}_3\text{-CH}_2$ ), 1.29 (м, 8H,  $\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{-CH}_2$ ), 2.15 (м, 6H,  $-\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{-CH=}$ ), 4.9 (м, 2H,  $\text{C}\underline{\text{H}}_2=\text{CH-}$ ), 5.39 (т, 2H,  $-\text{C}\underline{\text{H}}=\text{C}\underline{\text{H}}\text{-}$ ,  $J=6.0$  Гц), 5.8 (м, 1H,  $\text{C}\underline{\text{H}}=\text{CH}_2$ )

**(Z)-тетрадека-1,5-диен (21):** Получен аналогично **20**, взаимодействием **19** с бутиллитийкупратом. Т.кип.=236 °С (760 Торр),  $n_D^{20}$  1.4387. Содержание основного вещества - 98.0 %. Масс-спектр,  $m/z$  (1 отн (%)): 194 [M] (1), 166 [M-28] (4), 152 [M-40] (14), 96 (14), 81 (45), 67 (66), 55 (72), 41 (100). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$   $\delta$ , м.д.): 0.85 (м, 3H,  $\text{C}\underline{\text{H}}_3\text{-CH}_2$ ), 1.29 (м, 12H,  $\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{-CH}_2$ ), 2.15 (м, 6H,  $-\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{-CH=}$ ), 4.9 (м, 2H,  $\text{C}\underline{\text{H}}_2=\text{CH-}$ ), 5.39 (т, 2H,  $-\text{C}\underline{\text{H}}=\text{C}\underline{\text{H}}\text{-}$ ,  $J=6.0$  Гц), 5.8 (м, 1H,  $\text{C}\underline{\text{H}}=\text{CH}_2$ )

**Z-7-тетрадеценоат (22) Z-7-гексадеценоат (23):** Получены аналогично **16** взаимодействием соответствующих боранов с  $\text{BrCH}_2\text{COOEt}$  в присутствии  $\text{Bu}^t\text{OK}$ .

**Z-7-тетрадеценоат (22):** Т.кип.=127 °С (0,3 Торр),  $n_D^{20}$  1.4432. Содержание основного вещества - 91.0 %. Масс-спектр,  $m/z$  (1 отн (%)): 254 [M] $^+$  (4), 209 [M-OEt] $^+$  (10), 208 [M-НОEt] $^+$  (14), 166 [M- $\text{CH}_2=\text{COHOEt}$ ] $^+$  (16), 55 [M-199] $^+$  (100) Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$   $\delta$ , м.д.): 0.86 (м, 3H, Me), 1.30 (м, 15H,  $-\text{O-CH}_2\text{-C}\underline{\text{H}}_3$  6 $\text{CH}_2$ ), 1.59 (м, 2H,  $\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{-CH}_2\text{-}$

COO-), 1.96 (уш.с, 4H, 2C $\underline{H}_2$ -CH=), 2.18 (т, 2H, CH $\underline{2}$ -C $\underline{H}_2$ -COO-, J=7.0Гц), 4.02 (к, 2H, -O-C $\underline{H}_2$ -CH $\underline{3}$ , J=7.1Гц), 5.28 (м, 2H, Z H-C=C-H). ИК-спектр,  $\gamma/\text{см}^{-1}$  : 710 (Z H-C=C-H).

**Z-7-гексадеценоат (23):**  $T_{\text{кип.}}=158$  °C (0,3 Торр),  $n_D^{20}$  1.4436. Содержание основного вещества - 92.0 %. Масс-спектр, m/z (I отн (%)): 282 [M] $^+$  (2), 237 [M-OEt] $^+$  (9), 236 [M-НОEt] $^+$  (14), 194 [M-CH $\underline{2}$ =COHOEt] $^+$  (16), 55 [M-227] $^+$  (100). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (CDCl $_3$   $\delta$ , м.д.): 0.86 (м, 3H, Me), 1.30 (м, 19H, -O-CH $\underline{2}$ -CH $\underline{3}$ : 8CH $_2$ ), 1.59 (м, 2H, CH $\underline{2}$ -CH $\underline{2}$ -COO-), 1.96 (уш.с, 4H, 2C $\underline{H}_2$ -CH=), 2.18 (т, 2H, CH $\underline{2}$ -CH $\underline{2}$ -COO-, J=7.0Гц), 4.02 (к, 2H, -O-CH $\underline{2}$ -CH $\underline{3}$ , J=7.1Гц), 5.28 (м, 2H, Z H-C=C-H), ИК-спектр,  $\gamma/\text{см}^{-1}$  : 710 (Z H-C=C-H).

**Тетрадец-(Z)-7-ен-1-ол (24) и гексадец-(Z)-7-ен-1-ол (25):** Получали аналогично 17 восстановлением соответствующих еноатов LiAlH $_4$

**Тетрадец-(Z)-7-ен-1-ол (24):**  $T_{\text{кип.}}=134$  °C (0,3 Торр),  $n_D^{20}$  1.4550. Содержание основного вещества - 99.0 %. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (CDCl $_3$   $\delta$ , м.д.): 0.90 (уш.с, 3H, CH $\underline{3}$ -CH $_2$ ), 1.31 (уш.с, 14H, CH $\underline{2}$ -CH $\underline{2}$ ), 1.51 (уш.с, 2H, -CH $\underline{2}$ -CH $_2$ -O), 1.99 (уш.с, 4H, (CH $\underline{2}$ -CH=CH)), 2.24 (уш.с, OH), 3.52 (м, 2H, -CH $\underline{2}$ -O) 5.29 (уш.с, 2H, -CH=CH-). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (CDCl $_3$   $\delta$ , м.д.): 14.1 (CH $\underline{3}$ -CH $_2$ ), 20.8, - 33.4 (12CH $_2$ ), 62.0 (CH $_2$ -O), 129.8, 130.2 (CH=CH)

**Гексадец-(Z)-7-ен-1-ол (25):**  $T_{\text{кип.}}=165$  °C (0,3 Торр),  $n_D^{20}$  1.4551. Содержание основного вещества - 99.0 %. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (CDCl $_3$   $\delta$ , м.д.): 0.90 (уш.с, 3H, CH $\underline{3}$  CH $_2$ ), 1.31 (уш.с, 18H, CH $\underline{2}$ -CH $\underline{2}$ ), 1.51 (уш.с, 2H, -CH $\underline{2}$ -CH $_2$ -O), 1.99 (уш.с, 4H, (CH $\underline{2}$ -CH=CH)), 2.24 (уш.с, OH), 3.52 (м, 2H, -CH $\underline{2}$ -O) 5.29 (уш.с, 2H, -CH=CH-). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (CDCl $_3$   $\delta$ , м.д.): 14.1 (CH $\underline{3}$ -CH $_2$ ), 21.2, - 33.1 (10CH $_2$ ), 62.0 (CH $_2$ -O), 129.8, 130.2 (CH=CH)

**Тетрадец-(Z)-7-енил ацетат (26) и гексадец-(Z)-7-енил ацетат (27):** получали аналогично 17 взаимодействием соответствующего спирта с AcCl в присутствии пиридина.

**Тетрадец-(Z)-7-енил ацетат (26):**  $T_{\text{кип.}}=121$  °C, (0.3 Торр),  $n_D^{20}$  1.4434. Содержание основного вещества - 99.2 %. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (CDCl $_3$   $\delta$ , м.д.): 0.90 (м, 3H, CH $\underline{3}$ -CH $_2$ ), 1.30 (уш.с, 14H, CH $\underline{2}$ -CH $\underline{2}$ ), 1.51 (м, 2H, -CH $\underline{2}$ -CH $_2$ -O), 2.0 (м, 7H, 3H, CH $\underline{3}$ -CO и 4H, CH $\underline{2}$ -CH=CH), 3.99 (т, 2H, -CH $\underline{2}$ -O, J=7.0Гц) 5.29 (т, 2H, -CH=CH, J=6.0Гц). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (CDCl $_3$

$\delta$ , м.д.) 14.0 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-CH}_2$ ), 20.8 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-CO}$ ), 22.8-32.6 (10 $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 64.6 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O}$ ), 129.3, 130.2 ( $\underline{\text{C}}\text{H}=\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 170.6 ( $\underline{\text{C}}\text{OO}$ )

**Гексадец-(Z)-7-енил ацетат (27):**  $T_{\text{кип}} = 131$  °C. (0.3 Торр),  $n_D^{20}$  1.4435

Содержание основного вещества - 99.4 %. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$   $\delta$ , м.д.): 0.90 (м, 3H,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-CH}_2$ ), 1.30 (уш с, 18H,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2$ ), 1.51 (м, 2H,  $-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ), 2.0 (м, 7H, 3H,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-CO}$  и 4H,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}=\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 3.99 (т, 2H,  $-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O}$ ,  $J=7.0$  Гц) 5.29 (т, 2H,  $-\underline{\text{C}}\text{H}=\underline{\text{C}}\text{H}$ ,  $J=6.0$  Гц). ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$   $\delta$ , м.д.): 14.0 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-CH}_2$ ), 20.8 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-CO}$ ), 22.9-32.8 (12 $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 64.6 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O}$ ), 129.3, 130.2 ( $\underline{\text{C}}\text{H}=\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 170.6 ( $\underline{\text{C}}\text{OO}$ ).

Полученные физико-химические данные позволили однозначно установить структуру и чистоту полученных соединений. Как и следовало ожидать ЯМР  $^1\text{H}$  спектры гомологов диенов, еноатов, спиртов и ацетатов отличаются между собой интегралом протонов метиленовых групп несвязанных с двойными связями или функциональной группой.

### 3.3.3 Методики получения целевого Z-9 трикозена, промежуточных соединений и их физикохимические характеристики.

**14-иодо-тетрадец-(Z)-9-ен (28):** Методики гидроборирования-иодирования и кросс-сочетания аналогичны описанным в предыдущем разделе

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$   $\delta$ , м.д.): 0.85 (м, 3H,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-CH}_2$ ), 1.3-2.2 (м, 20H,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 3.18 (т, 2H,  $\text{CH}_2\text{-I}$ ), 5.39 (т, 2H,  $-\underline{\text{C}}\text{H}=\underline{\text{C}}\text{H}-$ )

**Z-9 трикозен (29):**  $T_{\text{кип}} = 160$  °C (0.2 Торр),  $n_D^{20}$  1.4518. Содержание основного вещества - 94.0 % Масс-спектр,  $m/z$  (I отн (%)): 322  $[\text{M}]^+$  (12), 307  $[\text{M}-15]^+$  (1), 43 (100). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$   $\delta$ , м.д.): 0.86 (м, 6H, Me), 1.30 (м, 34H, 17 $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 1.96 (уш с, 4H, 2 $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}=\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 5.27 (т, 2H,  $\text{Z H-C}=\text{C-H}$ ), ИК-спектр,  $\nu/\text{cm}^{-1}$  : 710 ( $\text{Z H-C}=\text{C-H}$ ).

### 3.3.4 Методики получения целевого Z-7,8-эпокси-2-метилоктадекана, промежуточных соединений и их физикохимические характеристики

**гексадека-1, (Z)-5-диен (30):** Получен аналогично 20, взаимодействием 19 с гексиллитийкупратом  $T_{\text{кип}} = 121$  °C (1 Торр),  $n_D^{20}$  1.4390. Содержание основного вещества - 96.0 % Масс-спектр,  $m/z$  (I отн (%)): 222  $[\text{M}]$  (1), 194  $[\text{M}-28]$  (3), 182  $[\text{M}-40]$  (16), 96 (18), 81 (48), 67 (56), 55 (70), 41 (100) Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$   $\delta$ , м.д.): 0.85 (м, 3H,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-CH}_2$ ), 1.29

(м, 16H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ), 2.15 (м, 6H,  $-\text{CH}_2\text{-CH=}$ ), 4.9 (м, 2H,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 5.39 (т, 2H,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $J=6.0$  Гц), 5.8 (м, 1H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ )

**2-метил-(Z)-7-октадецен (31):** Получен аналогично **20** взаимодействием 16-иодо-(Z)-7-гексадецена с изопропиллитийкупратом  $T_{\text{кип}}=131^\circ\text{C}$  (0.4 Торр),  $n_D^{20}$  1.4490. Содержание основного вещества - 96.0%. Масс-спектр,  $m/z$  (I отн (%)): 266 [M] (5), 251 [M-15] (3), 225 [M-41] (10), 57 (80), 43 (100). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$   $\delta$ , м.д.): 0.80-0.90 (м, 9H,  $\text{CH}_3$ -), 1.29-1.31 (м, 22H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ), 2.15 (м, 4H,  $-\text{CH}_2\text{-CH=}$ ), 2.92 (м,  $\text{CH}$ ), 5.37 (т, 2H,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $J=6.0$  Гц).

**Z-7,8-эпокси-2-метилоктадекан (32):** Раствор 2 гр (7.5 ммоль) **31** и 1.6 гр (9.3 ммоль) мета-хлорнадбензойной кислоты выдерживали 5 суток при температуре  $5^\circ\text{C}$ . Тoluол удаляли в вакууме, а остаток экстрагировали гексаном гексан удаляли и после дистилляции получали 1.9 гр **32**. Выход 91%.  $T_{\text{кип}} 136^\circ\text{C}$  (0.4 Торр) и  $n_D^{20}$  1.4477. Содержание основного вещества - 98%. Масс-спектр,  $m/z$  (I отн (%)): 282 [M] (10), 169 [M-113] (24), 119 [M-163] (10), 57 (100). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$   $\delta$ , м.д.): 0.80-0.90 (м, 9H,  $\text{CH}_3$ -), 1.29-1.31 (м, 26H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ), 2.88 (м 2H,  $\text{CH}$ ), 2.92 (м, 1H,  $\text{CH}$ ) ИК-спектр,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 1270 (эпокси)

### 3.3.5 Методики получения целевого генэкоз-(Z)-6-ен-11-она (193), промежуточных соединений и их физикохимические характеристики.

**ундека-1,-(Z)-5-диен (33):** Суспензию  $\text{CuBr}$  5.2 г (36 ммоль) и  $\text{LiCl}$ , 3.12 г (72 ммоль) в 120 мл ГНФ перемешивали при комнатной температуре до получения раствора. Этот раствор был охлажден до  $-70^\circ\text{C}$ , и 1.6 г (72 ммоль) метиллития было добавлено. После перемешивания в течение 1 часа 7.9 г (30 ммоль) 10-иодо-1,Z-5-декадиена **19** было добавлено. Смесь нагревали до комнатной температуры и перемешивали еще 2 часа. Затем смесь гидролизовали 30 мл 5% водной  $\text{HCl}$ . Органическая фаза была нейтрализована  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , промыта водой, и высушена над  $\text{MgSO}_4$ . После удаления растворителей и вакуумной дистилляции получали 3.04 г (20 ммоль) ундека-1,-(Z)-5-диена **33** (67%) с  $T_{\text{кип.}}=188^\circ\text{C}$  (760 Торр),  $n_D^{20}$  1.4383. Содержание основного вещества - 98.0%. Масс-спектр,  $m/z$  (I отн (%)) 152 [M] (2), 124 [M-28] (4), 110 [M-42] (12), 96 (14), 81 (44), 67 (64), 55 (78), 41 (100). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$   $\delta$ , м.д.): 0.85 (м, 3H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 1.29 (м, 6H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ), 2.15 (м, 6H,  $-\text{CH}_2\text{-CH=}$ ), 4.9 (м, 2H,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 5.39 (т, 2H,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $J=6.0$  Гц), 5.8 (м, 1H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ).

**Ундец-(Z)-5-ен-1-ол 34:** К перемешиваемой при 12 °С суспензии 9-BBN (2.44 г, 10 ммоль) в 20 мл абс. THF добавляли диецен 33 (3.04 г, 20 ммоль). Смесь перемешивали 1 ч при 12 °С и 1 ч при 25 °С, а затем охлаждали до 6 °С и добавляли к ней 30 мл метанола и 5 мл 3N NaOH и 20 мл 30 %-ной H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с такой скоростью, чтобы температура не превышала 20 °С. MeOH, воду и THF отгоняли в вакууме, а остаток экстрагировали гексаном. Экстракт промывали водой, сушили MgSO<sub>4</sub>. После отгонки гексана и дистилляции получали 3.1 г (18.4 ммоль) ундец-(Z)-5-ен-1-ола 34 (92 %) с т.кип.=108 °С (12 Торр),  $n_D^{20}$  1.4526. Содержание основного вещества - 99 %. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub> δ, м.д.): 0.90 (уш.с, 3H, C1<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.31 (уш.с, 8H, C2<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.51 (м, 2H, -C2<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O), 1.99 (уш.с, 4H, (C1<sub>2</sub>-CH=CH)), 2.24 (уш.с, OH), 3.52 (м, 2H, -C2<sub>2</sub>-O) 5.29 (уш.с, 2H, -C1<sub>1</sub>=C1<sub>1</sub>-). ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub> δ, м.д.): 13.9 (C3<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 22.9, 26.6, 29.3, 29.9, 30.3, 31.8, 32.6 (7C2<sub>2</sub>), 62.4 (C2<sub>2</sub>-O), 129.9, 130.1 (C1<sub>1</sub>=C1<sub>1</sub>).

**(Z)-5-Ундеценовая кислота (35):** К смеси 3.1 г (18.4 ммоль) ундец-(Z)-5-ен-1-ола 34, 1.6 г (20 ммоль) ДМСО и 4.2 г (20 ммоль) дициклогексилкарбодиимида (DCC) в 30 мл толуола добавляли 0.5 г пиридинийтрифторацетата в 10 мл ДМСО после добавления смесь перемешивали 4 часа. Затем добавляли 40 мл 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и перемешивали при комнатной температуре 24 часа. Затем добавляли 40 мл H<sub>2</sub>O. Органический слой отделяли, а водный экстрагировали гексаном. После осушки (MgSO<sub>4</sub>) и удаления растворителей и дистилляции в вакууме получали 1.9 г (10.3 ммоль) 35 (56 %) с т.кип.=138 °С (2 Торр),  $n_D^{20}$  1.4502. Содержание основного вещества - 95 %. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub> δ, м.д.): 0.89 (м, 3H, C1<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.34 (м, 6H, C2<sub>2</sub>-C1<sub>2</sub>), 1.82-2.11 (м, 6H, -C2<sub>2</sub>-), 2.31 (т, 2H, C2<sub>2</sub>-COOH, J=7 Hz), 5.29 (уш.с, 2H, -C1<sub>1</sub>=C1<sub>1</sub>-) 11.1, (уш.с, 1H, OH)

**Генэйкоз-(Z)-6-ен-11-он (36):** К раствору 1.9 г (10.3 ммоль) (Z)-5-ундеценовой кислоты 35 в 30 мл эфира при 0 °С добавляли по каплям раствор 3.1 г (20.6 ммоль) дециллития в 30 мл гексана. затем температуру поднимали до комнатной и продолжали реакцию еще 2 часа. Затем к реакционной смеси добавляли 20 мл 10 % водного NaOH. Органический слой отделяли а водный экстрагировали эфиром (194). Органическую фазу промывали водой и сушили MgSO<sub>4</sub>. После удаления растворителей и дистилляции в вакууме получали 2.8 г (9.3 ммоль) генэйкоз-(Z)-6-ен-11-она 36 (90%) с Т.кип 120 °С (0.1 Торр) и  $n_D^{20}$  1.4577. Содержание основного вещества - 95 %. Масс-спектр, m/z (I отн (%)): 308 [M] (3), 197 [C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>CO(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] (20), 169 [C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>CO] (16), 167 [C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>CO] (18), 124 [C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>] (100)

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$   $\delta$ , м.д.): 0.89 (м, 6H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 1.30-1.49 (м, 24H, 12  $\text{CH}_2$ ), 2.00 (м, 4H,  $-\text{CH}_2\text{-CH=}$ ), 2.30 (м, 4H,  $\text{CH}_2\text{C=O}$ ), 5.29 (т, 2H,  $-\text{CH=CH-}$ ,  $J=6.0$  Гц) ИК-спектр,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 730 ( $Z$   $\text{H-C=C-H}$ ), 1720 ( $\text{C=O}$ )

### 3.3.6 Методики получения целевых ( $Z+E$ )-ундец-5-еновых кислот промежуточных соединений и их физикохимические характеристики

**( $Z+E$ )-дека-1,5,9-триен (37):** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$   $\delta$ , м.д.): 2.15 (м, 8H,  $\text{CH}_2\text{-CH=}$ ), 4.90 (м, 4H,  $\text{CH}_2=\text{CH-}$ ), 5.39 (т, 2H,  $-Z\text{-CH=CH-}$ ,  $J=6.0$  Гц), 5.42 (м, 2 H,  $E\text{-CH=CH-}$ ), 5.80 (м, 2H,  $-\text{CH=CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$   $\delta$ , м.д.): 27.0 ( $\text{CH}_2\text{-CH=CH}$ ), 34.0 ( $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2$ ), 114.8 ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 129.6 ( $Z\text{-CH=CH}$ ), 130.2 ( $E\text{-CH=CH}$ ), 138.5 ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ). ИК-спектр,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 730 ( $Z$   $\text{H-C=C-H}$ ), 950 ( $E$   $\text{H-C=C-H}$ ), 1640 ( $\text{C=C}$ ).

**( $Z+E$ )-ундека-1,5-диен (38):** Т.кип.=187  $^\circ\text{C}$  (760 Торр),  $n_D^{20}$  1.4385. Содержание основного вещества - 98.0 %. Масс-спектр,  $m/z$  (I отн (%)): 152 [M] (3), 124 [M-28] (5), 110 [M-42] (13), 96 (12), 81 (47), 67 (64), 55 (82), 41 (100) Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$   $\delta$ , м.д.): 0.85 (м, 3H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 1.29 (м, 6H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ), 2.15 (м, 6H,  $-\text{CH}_2\text{-CH=}$ ), 4.9 (м, 2H,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 5.39 (т, 2H,  $Z\text{-CH=CH-}$ ,  $J=6.0$  Гц), 5.42 (м, 2 H,  $E\text{-CH=CH-}$ ), 5.8 (м, 1H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ )

**( $Z+E$ )-ундец-5-ен-1-ол :** К перемешиваемой при 12  $^\circ\text{C}$  суспензии 9-BBN (2.44 г, 10 ммоль) в 20 мл абс. THF добавляли диен 4 (3.04 г, 20 ммоль) Смесь перемешивали 1 ч при 12  $^\circ\text{C}$  и 1 ч при 25  $^\circ\text{C}$ , а затем охлаждали до 6  $^\circ\text{C}$  и добавляли к ней 30 мл метанола и 5 мл 3N NaOH и 20 мл 30 %-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$  с такой скоростью, чтобы температура не превышала 20  $^\circ\text{C}$ . MeOH, воду и THF отгоняли в вакууме, а остаток экстрагировали гексаном Экстракт промывали водой, сушили  $\text{MgSO}_4$  После отгонки гексана и дистилляции получали 3.1 г (18.4 ммоль) ( $Z$ )-ундец-5-ен-1-ол (92 %) с т.кип.=108  $^\circ\text{C}$  (12 Торр),  $n_D^{20}$  1.4526. Содержание основного вещества - 99 % Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$   $\delta$ , м.д.): 0.90 (уш.с, 3H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 1.31 (уш.с, 8H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ), 1.51 (м, 2H,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ), 1.99 (уш.с, 4H, ( $\text{CH}_2\text{-CH=CH}$ )), 2.24 (уш.с, OH), 3.52 (м, 2H,  $-\text{CH}_2\text{-O}$ ) 5.29 (уш.с, 2H,  $-\text{CH=CH-}$ ). ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$   $\delta$ , м.д.): 13.9 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 22.9, 26.6, 29.3, 29.9, 30.3, 31.8, 32.6 ( $7\text{CH}_2$ ), 62.4 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 129.9 ( $Z\text{-CH=CH}$ ), 130.1 ( $E\text{-CH=CH}$ ).

**( $Z+E$ )-ундец-5-еновая кислота (39):** К смеси 3.1 г (18.4 ммоль) ( $Z+E$ )-ундец-5-ен-1-ола, 1.6 г (20 ммоль) ДМСО и 4.2 г (20 ммоль) DCC в 30 мл толуола добавляли 0.5 г

пиридиний трифторацетата в 10 мл ДМСО после добавления смесь перемешивали 4 часа. Затем добавляли 40 мл 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и перемешивали при комнатной температуре 48 часов. Затем добавляли 40 мл H<sub>2</sub>O. Органический слой отделяли, а водный экстрагировали гексаном. После осушки (MgSO<sub>4</sub>) и удаления растворителей, и дистилляции в вакууме получали 1.9 г (10.3 ммоль) (*Z+E*)-ундец-5-еновой кислоты **39** (56 %) с т.кип.=138 °С (2 Торр), n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4502. Содержание основного вещества - 95 %. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub> δ, м.д.): 0.89 (м, 3H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.34 (м, 6H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.82-2.11 (м, 6H, -CH<sub>2</sub>-), 2.31 (т, 2H, CH<sub>2</sub>-COOH, J=7 Hz), 5.26-5.63 (уш.с, 2H, Z+E-CH=CH-), 11.1, (уш с, 1H, OH).

### 3.3.7 Методики получения целевого *Z*-7-додецен-12-олида, промежуточных соединений (**195**) и их физико-химические характеристики.

**Этил додека-(*Z*)-7,11-диеноат (**40**):** К перемешиваемой при 12 °С суспензии 9-BBN (6 г, 25 ммоль) в 40 мл абс. THF, добавляли триен **12** (6.12 г, 45 ммоль). Смесь перемешивали 1 ч при 12 °С и 1 ч при 25 °С, затем THF отгоняли в вакууме. К остатку охлажденному до 12 °С добавляли EtCH<sub>2</sub>COOEt (12 г, 70 ммоль), а затем по каплям раствор Bu<sup>t</sup>OK (8 г, 70 ммоль) в Bu<sup>t</sup>OH (60 мл), так чтобы температура не превышала 20 °С. Реакционную смесь перемешивали 2 ч и обработали 40 мл 3 N раствора CH<sub>3</sub>COONa, затем 20 мл 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Bu<sup>t</sup>OH и воду отгоняли в вакууме, а остаток экстрагировали гексаном. Экстракт промывали водой, сушили MgSO<sub>4</sub> и после отгонки гексана и дистилляции получали 5.5 г (55 %) эфира **40** с т.кип.=96 °С (0.3 Торр), n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4530. Содержание основного вещества - 90.0 %. Масс-спектр m/z (100 %): 224 [M]<sup>+</sup> (4), 179 [M-OEt]<sup>+</sup> (8), 178 [M-HOEt]<sup>+</sup> (10), 132 [M-CH<sub>2</sub>=COHOEt]<sup>+</sup> (16), 53 [M-171]<sup>+</sup> (100). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub> δ, м.д.): 1.30 (м, 7H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-2CH<sub>2</sub>), 1.59 (м, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COO-), 1.96 (уш.с, 6H, 2CH<sub>2</sub>-CH=), 2.18 (т, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COO-, J=7.0 Гц), 4.02 (к, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, J=7.11 Гц), 4.9 (м, 2H, CH<sub>2</sub>=CH-), 5.27 (т, 2H, -CH=CH-, J=6.0 Гц), 5.8 (м, 1H, CH=CH<sub>2</sub>). ИК-спектр, γ/см<sup>-1</sup> : 710 (Z H-C=C-H).

**α,ω-окси-додец-(*Z*)-7-еновая кислота (**41**):** К перемешиваемой при 12 °С суспензии 9-BBN (3.0 г, 12.4 ммоль) в 30 мл абс. THF добавляли эфир **40** (5.5 г, 24.5 ммоль). Смесь перемешивали 1 ч при 12 °С и 1 ч при 25 °С, а затем охлаждали до 6 °С и добавляли к ней 30 мл метанола и 5 мл 3N NaOH и 20 мл 30 %-ной H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с такой скоростью, чтобы температура не превышала 20 °С. MeOH, воду и THF отгоняли в вакууме, а остаток экстрагировали гексаном. Экстракт промывали водой, затем добавляли 1.2 г NaOH в 10 мл метанола смесь

перемешивали 2 часа при 60 °С затем охлаждали до комнатной температуры и нейтрализовали 5 % соляной кислотой затем разбавляли водой и отделяли гексановый слой. затем помывали водой и сушили MgSO<sub>4</sub>. После отгонки гексана и дистилляции получали 4.8 г (92 %)  $\alpha,\omega$ -окси-додец-(Z)-7-еновой кислоты **41**. Содержание основного вещества - 95 %

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>  $\delta$ , м.д): 3.0 (уш.с, 6H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.53 (м, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O), 1.98 уш с, 4H, (CH<sub>2</sub>-CH=CH), 2.11 (уш. с, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COO), 2.26 (уш.с, OH), 2.31 (т, 2H, CH<sub>2</sub>-COOH, J=7 Hz), 3.52 (м, 2H, -CH<sub>2</sub>-O) 5.29 (уш.с, 2H, -CH=CH-), 11.1 (уш.с, 1H, COOH)

**Z-7-додец-12-олид 42:** Раствор 1 г (4.67 ммоль) гидроксид кислоты **41** в 100 мл абсолютного толуола добавляли при перемешивании, по каплям, в течении 5 часов, к раствору 4.1 г (23.4 ммоль) диэтилазобоксидата (DEAC) и трифенилфосфина 6.1 г (23.4 ммоль) в 350 мл толуола. Толуол удаляли в вакууме а остаток хроматографировали на силикагеле (диэтиловый эфир/гексан 1:20) после удаления элюэтов получили 0.64 г **42**. Выход 70 %. Содержание основного вещества - 92.0 %. Масс-спектр, m/z ( I отн (%)): 196 [M]<sup>+</sup> (12). 167 [M-Et]<sup>+</sup> (7), 53 (100). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>  $\delta$ , м.д.): 1.61-2.37 (м, 14H, CH<sub>2</sub>), 2.44 (т, 2H, CH<sub>2</sub>-COO-, J=7.0Гц). 4.2 (т, 2H, -O-CH<sub>2</sub>), J=7.1Гц), 5.33 (м, 2H, -CH=CH-). ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>  $\delta$ , м.д.): 23.3, 24.6, 25.0, 25.3, 26.5, 27.0, 33.7, 34.6 (8CH<sub>2</sub>), 62.4 (CH<sub>2</sub>-O), 128.9, 131.1 (CH=CH), 173.1 (C=O)

## ВЫВОДЫ

1. Впервые систематически изучен сометатезис ЦОД и 1-гексена в присутствии  $\text{MoCl}_5/\text{SiO}_2\text{-SnMe}_4$ . Установлено, что стереосостав 1,5,9-тетрадекатриена -- основного, целевого продукта сометатезиса зависит от конверсии ЦОД, и условий проведения реакции. Подобраны условия для получения смеси 1,Z-5,Z-7- и 1,Z-5,E-7-тетрадекариенов необходимого стереосостава Z,Z/E=60/40.
2. Разработан синтез Z-7,Z-11- и Z-7,E-11-гексадекадиенилацетатов- точной копии полового феромона бабочки розового коробочного червя (*Pectinophora Gossypiella*).
3. Впервые систематически изучен сометатезис ЦОД и этилена в присутствии двух- ( $\text{MoCl}_5/\text{SiO}_2\text{-SnMe}_4$ ) и трехкомпонентных ( $\text{MoCl}_5/\text{SiO}_2\text{-SnMe}_4\text{-SiCl}_4$ ) каталитических систем. Установлено, что стереосостав 1,5,9-декатриена – основного, целевого продукта сометатезиса зависит от конверсии ЦОД. При неполных конверсиях ЦОД (20-80 %), протекает Z-стереоселективный сометатезис с образованием 1,Z-5,9-декатриена (до 99,7 %). При конверсиях ЦОД близких к 100 % образуется смесь Z и E стереоизомеров 1,5,9-декатриена с соотношением близким к равновесному (Z/E=20/80)
4. Предложены схемы сометатезиса ЦОД с 1-гексеном и этиленом с участием циклических металл-карбеновых центров, объясняющие зависимость стереосостава продуктов сометатезиса от конверсии ЦОД и условий проведения реакций.
5. На основе Z-стереоселективного сометатезиса ЦОД с этиленом предложены новые эффективные синтезы Z-изомеров линейных функциональных и гетероциклических соединений являющихся феромонами насекомых вредителей. В частности синтезированы Z-5-деценол, Z-7-додеценол, Z-7-тетрадеценол, Z-7-гексадеценол и соответствующие им ацетаты входящие в состав ПФ более 160-ти видов насекомых отряда чешуекрылых (*Lepidoptera*), рацемический Z-7,8-эпокси-2-метилоктадекан (диспарлур) является половым аттрактантом непарного шелкопряда (*Lymantria dispar*), генэкоз-Z 6-ен-11-он-основной компонент ПФ волнянки псевдотсуговой (*Orgyia pseudotsugata*), Z-9-грикозен главный компонент ПФ комнатной мухи (*Musca domestica*), а Z-7-додецен-12-олид входит в состав агрегационных феромонов жуков плоскотелок.
6. Сочетанием Z-стереоселективного и нестереоселективного вариантов сометатезиса ЦОД с этиленом получена смесь (Z+E)-5-ундеценовых кислот являющихся ПФ кожееда коллекционного (*Anghrenus verbasci*).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Banks R L., Bailey G C Olefin Disproportionation A New Catalytic Process // *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1964, v. 3, № 3, p. 170 – 173
- 2 Calderon N., Chen H.Y., Scott K W Olefin Metathesis, a Novel Reaction for Skeletal Transformations of Unsaturated Hydrocarbons // *Tetrahedron Lett*, 1967, № 34, p 3327 – 3329
- 3 Eleuterio H.S. Olefin metathesis chance favors those minds that are best prepared.// *J Mol Catal*, 1991, v. 65, №1-2, p 55-63.
- 4 Truett W.L., Johnson D.R., Robinson I M. and Montague B A. Polynorbornene by coordination polymerization. // *J. Am. Chem Soc*, 1960, v. 82, № 9, p. 2337-2340.
- 5 Dall'Asta G., Mazzanti G., Natta G., and Porri L. Anionic coordinated polymerization of cyclobutene.// *Makromol. Chem*, 1962, B. 56, s 224.
- 6 Natta G., Dall'Asta G., Mazzanti G. and Montroni G. Stereospecific polymerization of cyclobutene.// *Makromol Chem.*, 1963, B. 69, s 163
- 7 Scott K W New processes promise polymer at will. // *Chem Eng News*, 1968, v.46, № 17, p.54-56.
- 8 Scott K W., Calderon N., Ofstead E.A. Ring-Opening Polymerization of Cycloolefins Some mechanistic Aspects // *Advances in Chemistry Series, V 91 Addition and Condensation Polymerization Processes American Chemical Society*. Washington, D C., 1969, p. 399 - 418
- 9 Ray G C., Crain D.L. Alkadienes from Cycloalkenes and Alkenes (Phillips Petroleum Co ) Fr Pat 1511381 (Cl. C 07c), 26 Jan 1968, U.S. Appl 23 Feb 1966 // *Chemical Abstracts*, 1969, v 70. № 25, p 281, 114580q
- 10 Zuech E.A., Hughes W.B., Kubicek D.H., Kittleman E T. Homogeneous Catalysts for Olefin Disproportionation from Nitrosyl Molybdenum and Tungsten Compounds // *J Am Chem Soc*, 1970, v 92. № 3, p. 528-531
- 11 Dall'Asta G., Montroni G. The site of ring cleavage in ring-opening polymerization of low strained cycloolefins // *Eur Polym J.*, 1971, v.7, № 6, p 707-716.
- 12 Dall'Asta G., Montroni G., Motta L.-J. Generalized ring-opening mechanism in cycloolefins polymerization // *Polym Sci.*, 1972, A-1, v. 10, № 6, p. 1601-1608.
- 13 Bradshaw C.P.C., Howman E J., Turner L. Olefin Dismutation: Reactions of Olefins on Cobalt Oxide - Molybdenum Oxide – Alumina // *Journal of Catalysis*, 1967, v. 7, № 3, p. 269-276
- 14 Долгопоск Б.А., Маковецкий К.Л., Тинякова Е.И О механизме раскрытия циклоолефинов под влиянием соединений переходных металлов // *Докл АН СССР*, 1972, т 202, № 4, с.871-874.

- 15 Коршак Ю.В., Варданян Л.М., Долгоплоск Б.А. О ценной природе процесса полимеризации циклоолефинов под влиянием диспропорционирующих систем // *Докл АН СССР*, 1973, т. 208, № 5, с. 1138-1141
- 16 Henisson J.L., Chauvin Y. Catalyse de transformation des olefines par les complexes du tungstene. II. Telomerisation des olefines cycliques en presence d'olefines acycliques // *Makrom Chem*, 1971, B.141, p. 161-176.
- 17 Soufflet J.P., Comereuc D., Chauvin Y. Chemie de coordination.- Catalyse de transformation des olefines par les complexes du tungstene. Forme possible des intermediaires. // *Compt rend*, 1973, T. 276 ser. C, p.169-171.
- 18 Arlie J-P., Chauvin Y., Commereuc D., Soufflet J-P. Catalyse de transformation des olefines par les complexes du tungstene. // *Makromol Chem.*, 1974, B.175, №3, p. 861-872.
- 19 Долгоплоск Б.А., Голенко Т.Г., Маковецкий К.Л., Орешкин И.А., Тинякова Е.И. Комплексы карбенов с переходными металлами – активные центры цепного процесса раскрытия циклоолефинов. // *Докл АН СССР*, 1974, т. 216, № 4, с.807-808.
20. Голенко Т.Г., Долгоплоск Б.А., Островская И.Я., Маковецкий К.Л. Инициирование полимеризации циклоолефинов с раскрытием цикла системой галогенид вольфрама - этилдиазоацетат. // *Докл АН СССР*, 1975, т. 220, № 4, с. 863-864.
21. Dolgoplosk B.A., Makovetsky K.L., Golenko T.G., Korshak Yu.V., Tinyakova E I On the mechanism of ring-opening polymerization of cycloolefins // *Eur Polym J*, 1974, v 10, № 10, p 901-904
- 22 Fischer E O. Recent aspects of transition metal carbonyl carbene complexes // *Pure and Appl Chem*, 1972, v 30, №3-4, p.353-372.
- 23 Cardin D J., Cetinkaya B., Iappert M F Transition metal-carbene complexes // *Chem Rev*, 1972, v.72, №5. p 545-574
- 24 Fischer E O, Maasbol A Zur Frage eines. Wolfram - Carbonyl – Carben Komplexes // *Angewandte Chemie*, 1964, v. 76, № 14, p. 645.
25. Schrock R.R. An „Alkylcarbene“ Complex of Tantalum by Intramolecular  $\alpha$ -Hydrogen Abstraction // *J. Am Chem Soc.*, 1974, v. 96, № 21, p. 6796 – 6797.
26. Schrock R.R The First Isolable Transition Metal Methylene Complex and Analogs Characterization, Mode of Decomposition, and Some Simple Reactions // *J Am Chem Soc*, 1975, v 97, p 6577
27. Schrock R R, Rocklage S Preparation and Characterization of Active Niobium, Tantalum, Tungsten Metathesis Catalyst // *J Mol Catal*, 1980, v 8, p 73 - 83
- 28 Kress J, Wesolek M., Osborn J. Tungsten - Carbene Complexes for Olefin Metathesis // *J Chem Soc. Chem Com*, 1981, p. 1039

- 29 Kress J, Wesolek M, Osborn I Active One Component Catalyst for Olefin Metathesis // *J Chem Soc, Chem Com* 1982, p 514
- 30 Alexander J B, La D S, Cefalo D R, Hoveyda A H, Schrock R R // *J Am Chem Soc* 1998, v 120, p 4041-4043
- 31 Schrock R R, Muzdzek J S, Bazan G C, Robbins J, DiMare M, O'Regan M Synthesis of Molybdenum Imido Alkylidene Complexes and Some Reactions Involving Acyclic Olefins // *J Am Chem Soc*, 1990, v. 112, p 3875-3886.
- 32 Schrock R R, DePue R T, Feldman J, Yap K.B., Yang D.C., Davis W M, Park L., DiMare M., Schofield M, Anhaus J., Walborsky E., Evitt E., Kruger C., Betz P. Further Studies of Imido Alkylidene Complexes of Tungsten, Well-Characterized Olefin Metathesis Catalysts with Controllable Activity // *Organometallics*, 1990, v 9, p 2262-2275.
- 33 Grubbs R.H, Johnson L K, Virgil S.C., Ziller J W Facile Tungsten Alkylidene Synthesis; Alkylidene Transfer from Phosphorane to a Tungsten Imido Complex // *J Am Chem Soc*, 1990, v 112, p. 5384-5385.
- 34 Casey C P, Burkhardt T.L Reaction of (diphenylcarbene)pentacarbonyl tungsten (0) with alkenes Role of metal-carbene complexes in cyclopropanation and olefin metathesis reaction // *J Am Chem Soc.*, 1974, v. 96, №25, p.7808-7809
35. Casey C.P., Tuinstra H.E, Saeman M.C. Reaction of  $(CO)_5WC(Tol)_2$  with alkenes. A model for structural selectivity in the olefine metathesis reaction // *J Am Chem Soc.*, 1976, v 98, p 608
- 36 Katz T.L., McGinnis J The mechanism of the olefin metathesis reaction. // *J Am Chem Soc*, 1975, v 97, p 1592
- 37 Muetterties E I. Mechanism for the metathesis reaction // *Inorg Chem*, 1975, v 14, №4, p 951-953
- 38 Levisalles J, Rudler H, Villemin D Metathese des olefines intervention d'hydrures de tungstene et nouveau mode de alkyl-tungstene // *J Org Chem*, 1975, 87, C 7
- 39 Grubbs R H, Burk P L, Carr D C Consideration of the Mechanism of the Olefin Metathesis Reaction // *J Am Chem Soc*, 1975, v. 97, № 11, p 3265-3267
- 40 Долгопоск Б.А., Маковецкий К.Л., Тинякова Е.И., Голенко Т.Г., Орешкин И.А. Роль карбеновых центров в инициировании и развитии цепи в реакциях перераспределения двойных связей. // *Изв АН СССР, Сер. Хим*, 1976, №5, с. 1084-1089.
- 41 Kelly W J, Calderon N Selectivity Aspects in Cross Metathesis Reactions // *Journal of Macromolecular Science – Chemistry*, 1975, v A9, № 6, p. 911-929
- 42 McGinnis J, Katz T.I, Hurwitz S Selectivity in the olefin metathesis of unsymmetrically substituted ethylenes // *J Am Chem Soc*, 1976, v 98, № 2, p 605-606

- 43 Долгоплюск Б.А., Тинаякова Е.И., Яковлев В.А. К вопросу о механизме реакции метатезиса  $\alpha$ - и  $\beta$ -олефинов // *Докл АН СССР* 1977, т. 232, № 5, с. 1075-1076
- 44 Kress J., Osborn J. A., Greene R. M. E., Ivin K. J., Rooney J. J. First Direct Observation of the Simultaneous Presence and of the Interconversion of Chain-Propagating Metal-Carbene and Metallacyclobutane Complexes in a Catalytic Olefin Metathesis Reaction The Ring-Opening Polymerization of Norbornene // *J Am Chem Soc*, 1987, v. 109, № 3, p. 899 – 901
45. Ряшенцева М.А., Миначев Х.М. Рений и его соединения в гетерогенном катализе.// *М Наука*, 1983, с. 72.
- 46 Basset J., Mutin R., Descotes G., Sinou D. Reaction de metathese avec un catalyseur au molybdene sur un support polymere // *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C: Sciences Chimiques*, 1975, Tome 280, № 19, p.1181 – 1182.
47. Быков В.И., Бутенко Т.А., Финкельштейн Е.Ш. Способ получения гетерогенного катализатора для превращения ненасыщенных соединений. А.с. № 1666177 от 1 апреля 1991 г. // *Бюллетень изобретений* № 28 от 30 июля 1991 г.
- 48 Ivin K.J., Mol J.C. Olefin metathesis and metathesis polymerization // *Academic press*, London, 1997, 472 p
- 49 Быков В.И., Бутенко Т.А., Финкельштейн Е.Ш., Петровский П.В., и Вдовин В.М. Синтез компонентов феромонов реакцией сометатезиса в присутствии  $\text{MoCl}_5/\text{SiO}_2\text{-R}_4\text{Sn}$  // *Изв АН СССР Сер хим*, 1988, с.1580-1583
- 50 Haines R. J., Leigh G. J. Olefin Metathesis and its Catalysis // *Chem Soc Rev*, 1975, v. 4, p. 155 – 188
- 51 Hughes W.B. Transition Metal-Catalyzed Homogeneous Olefin Disproportionation // *Organometallic Chemistry Synthesis*, 1972, v. 1, p. 341 – 374
- 52 Fox H.H., Schrock R.R., O'Dell R. Coupling of Terminal Olefins by Molybdenum (VI) Imido Alkylidene Complexes // *Organometallics*, 1994, v. 13, № 2, p. 635 – 639
- 53 Toreki R., Schrock R.R. A Well-Defined Rhenium (VII) Olefin Metathesis Catalyst // *J Am Chem Soc*, 1990, v. 112, p. 2448 – 2449.
- 54 Toreki R., Schrock R.R., Davis W.M. Synthesis and Characterization of  $\text{Re(VII)}$  Alkylidene Alkylidyne Complexes of the Type  $\text{Re}(\text{CR}')(\text{CHR}')(\text{OR})_2$  and Related Species // *J Am Chem Soc*, 1992, v. 114, № 9, p. 3367 – 3380.
- 55 Toreki R., Vaughan G.A., Schrock R.R., Davis W.M. Metathetical Reactions of  $\text{Re(VII)}$  Alkylidene – Alkylidyne Complexes of the Type  $\text{Re}(\text{CR}')(\text{CHR}')[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$  ( $\text{R}'=\text{CMe}_3$  or  $\text{CMe}_2\text{Ph}$ ) with Terminal and Internal Olefins // *J Am Chem Soc*, 1993, v. 115, № 1, p. 127 –

- 56 La Pointe A M , Schrock R R Alkyl, Alkylidene, and Alkylidyne Complexes of Rhenium // *Organometallics* 1995, v 14, № 4, p 1875 – 1884
- 57 Schrock R R , Toreki R , Vaughan G A , Farooq A Olefin Metathesis by Well-Characterized Rhenium (VII) Alkylidene/Alkylidyne Complexes // *NATO Advanced Science Institutes Series, Series C Mathematical and Physical Sciences*, 1993, v 392 (Transition Metal Carbene Complexes), p 1 – 22
58. Vaughan G.A., Toreki R., Schrock R.R., Davis W.M Reversible „3+2 Cycloaddition“ of Ethylene to the C=Re≡C Unit in Complexes of the Type Re(C-t-Bu)(CHR')(OR)<sub>2</sub> // *Journal of The American Chemical Society*, 1993, v. 115, № 7, p. 2980 – 2981.
- 59 La Pointe A M. Alkyl, Alkylidene and Alkylidyne Complexes of Rhenium and Osmium // *Dissertation Abstracts International, Section B Science and Engineering*, 1995, v 56, № 2, p 814
- 60 Neuner B , Schrock R.R Rhenium (III) and Rhenium (V) Complexes That Contain the (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N Ligand // *Organometallics*, 1996, v. 15, № 1, p. 5 – 6.
61. Kroll W.R., Doyle G. Carbene complexe of the group VI metals as olefin disproportionation catalysts.// *J Chem Soc Chem Commun* 1971, №15, p 839
- 62 Chauvin. Y., Commereuc D., Cruypelinck D. Catalysis of olefin transformation by tungsten complexes. Tungsten carbonyl carbenes activated by titanium tetrahalides as catalysts for the ring-opening polymerization of cyclopentene // *Makromol Chem* , 1976, B.177, №9, p 2637-2646
- 63 Katz T J , Acton N Metathesis induced by (phenylmetoxycarbene)- pentacarbonyltungsten // *Tetrahedron Lett* , 1976, №47, p 4251-4254
- 64 Katz T J , Lee S J Initiation of acetylene polymerization by metal carbene. // *J Am Chem Soc* 1980, v.102, №1, p 422-424.
- 65 Katz T J., Lee S.J., Shippey M.A. Preparations of polymer using metal-carbenes // *J Mol Catal* , 1980, v. 8, №1-3, p 219-226.
66. Колесников С.П., Митенина Т.П., Радзинский А.Я., Шейнкер А.П., Абкин А.Д , Нефедов О.М. Взаимодействие метоксифенилкарбен-пентакарбонилвольфрама с тетрахлорметаном и каталитическая активность образующейся системы в полимеризации циклоолефинов, протекающей с раскрытием цикла.// *Изв АН СССР, Сер Хим* , 1981, №10, с.2303-2307
- 67 Warwel S , Siekermann V Olefin-metathese, 12. Olefin-metathese mit homogenen rheniumcarbene-komplekxkatalysatoren // *Makromol Chem, Rapid Commun* , 1983, v 4, №6, p 423-427

- 68 Soum A , Fontanille M , Rudler H , Gouarderes R Activation of the polymerization of alkenes by Lewis acids initiated by metal-carbene complexes // *Makromol Chem , Rapid Commun* 1986, v 7, №8, p 525-529
- 69 Doherty M , Siove A , Parlier A , Rudler H., Fontanille M Stable metal-carbene complexes as initiators for ring-opening polymerization of cyclo-olefins // *Makromol Chem , Makromol Symp* , 1986, v 6, p.33-46
- 70 Leymet I., Siove A., Parlier A., Rudler H., Fontanille M. Ring-opening polymerization of norbornene initiated by tungsten alkylidene complexes Activation by  $AlCl_3$ .// *Makromol. Chem.*, 1989, B.190, №10, p.2397-2405.
- 71 Liaw D.J., Lin C-L. Effect of Lewis acid on the polymerization of *tert*-butylacetylene initiated by the new tungstene carbene complex: Geometric control with high cis content // *J Polymer , Sci A, Polymer Chem* , 1993, v 31, p 3151-3154.
- 72 Nguyen S. B. T., Johnson L. K., Grubbs R. H. Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene by a group VIII carbene complex in protic media // *J Am. Chem. Soc.* , 1992, v.114, №10, p. 3974-3975.
- 73 Nguyen S. B. T , Grubbs R. H , Ziller J W Syntheses and activities of new single-component, ruthenium-based olefin metathesis catalysts. // *J Am Chem Soc* ,1993, v.115, №21, p 9858-9859.
- 74 Wu, Z., Nguyen, S. T ; Grubbs, R H ; Ziller, J W. Reactions of Ruthenium Carbenes of the Type  $(PPh_3)_2(X)_2Ru=CH-CH=CPh_2$  (X = Cl and  $CF_3COO$ ) with Strained Acyclic Olefins and Functionalized Olefins // *J Am Chem Soc* , 1995, v.117, № 20. p 5503-5511.
- 75 Nguyen S B T ; Grubbs R H The synthesis and activities of polystyrene-supported olefin metathesis catalysts based on  $Cl_2(PR_3)_2Ru=CH-CH=CPh_2$  // *J Organomet Chem* 1995, v 497, № 1/2, p.195-200
- 76 Mohr B., Lynn D M , Grubbs R H Synthesis of Water-Soluble, Aliphatic Phosphines and Their Application to Well-Defined Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts // *Organometallics*, 1996, v.15, №20, p.4317-4325.
77. Lynn D. M., Kanaoka S , Grubbs R. H. Living Ring-Opening Metathesis Polymerization in Aqueous Media Catalyzed by Well-Defined Ruthenium Carbene Complexes // *J. Am. Chem Soc* , 1996, v.118, №4, p.784-790.
- 78 Schwab P., France M B , Ziller J W., Grubbs R H A Series of Well-Defined Metathesis Catalysis-Synthesis of  $[RuCl_2(=CHR')(PR_3)_2]$  and Its Reactions // *Angew. Chem Int Ed Engl* , 1995, v 34, №18, p 2039.

- 79 Schwab P., Grubbs R. H., Ziller J. W. Synthesis and Applications of  $\text{RuCl}_2(=\text{CHR})(\text{PR}_3)_2$ . The Influence of the Alkylidene Moiety on Metathesis Activity // *J Am Chem Soc* 1996, v 118, №1, p 100-110
- 80 Leconte M., Basset J.M. Stereoselectivity of metathesis of various acyclic olefin with chromium-, molybdenum-, and tungsten-based catalysts // *J Am Chem Soc*, 1979, v 101, №24, p. 7296-7302
- 81 Basset J.M., Leconte M. Stereoselectivity of metathesis of various cyclic olefin with various group VI transition metal catalysts. // *Fund Res Homog. Catal*, 1979, v.3, p 285-304.
- 82 Leconte M., Bilhou J.L., Reimann W., Basset J.M. Unusual stereoselectivities in olefin metathesis. // *J Chem Soc, Chem. Commun*, 1978, №8, p. 341-342.
83. Garnier F., Krausz P. The intermediacy of a dimetallic tungsten species in olefin metathesis // *J Mol Catal*, 1980, v. 8, №1-3, p. 91-95
- 84 Kapteij F., Mol J.C. Stereochemistry in metathesis of n-alkenes using heterogeneous oxide catalysts. // *J. Chem Soc, Faraday Trans*, 1, 78, p. 2583-2592.
- 85 Kawai T., Goto H., Yamazaki Y., Ishikawa T. Metathesis of n-alkenes over a  $\text{CsNO}_3\text{-Re}_2\text{O}_7\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst // *J Mol Catal.*, 1988, v. 46, №1-3, p. 157-172.
- 86 Kawai T., Marioka N., Goke M., Ishikawa T. Metathesis of methyl-1-alkenes over a  $\text{CsNO}_3\text{-Re}_2\text{O}_7\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst. // *J Mol Catal*, 1989, v.49, №3, p. 261-269
- 87 Leconte M., Ben Taqrit Y., Bilhou J.L., Basset J.M. Stereospecificity of the Nitrosyl Ligands in Metathesis of Acyclic Olefins. // *J Mol Catal*, 1980, v. 8, №1-3, p 263-268
- 88 Hughes W.B. Stereochemistry of the homogeneous disproportionation of pent-2-ene // *J Chem Soc, Chem Commun*, 1969, №9, p. 431-432
- 89 Taghizadin N., Quighard F., Leconte M., Basset J.M. Comparative behaviour of cyclic versus acyclic olefins in the stereochemistry of the metathesis reaction with group VI metal-based catalysts // *J Mol Catal*, 1982, v 15, №1-2, p 219-244.
- 90 Katz T.J., Hersh W.H. The stereochemistry of the olefin metathesis reaction // *Tetrahedron Lett*, 1977, №6, p. 585-588
- 91 Bosma R.H.A., Xu X., Mol J.C. stereochemistry of the metathesis of 2-pentene. // *J. Mol Catal.*, 1982, v.15, №1-2, p 187-192.
- 92 Calderon N., Ofstead E.A., Ward J.P., Judy W.A., Scott K.W. Olefin metathesis. I. Acyclic vinylic hydrocarbons // *J Am Chem Soc* 1968, v. 90, №15, p 4133-4140
- 93 Dodd H.T., Rutt K.J. Stereochemistry of metathesis catalysed by W (VI) compounds // *J Mol Catal*, 1985, v 28, №1-3, p. 33-36.

- 94 Quignard F., Leconte M., Basset J.M. Tungsten phenoxide catalysts in olefin metathesis reactions: relation between activity and stereoselectivity // *J Mol Catal* 1985, v. 28, №1-3, p 27-32
- 95 Couturier J-L., Paillet C., Leconte M., Basset J.M., Weiss K. Ein cyclometallierter Aryloxy(chloro)ncopentilyden-wolfram-Komplex, ein hochaktiver, stereoselektiver Katalysator für die Metathese von cis- und trans-2-Penten, Norbornen, 1-Methylnorbornen und Osläureethylester // *Angew Chemie*, 1992; v.104; № 5; p 622-624.
- 96 Ofstead E.A., Lawrence J.P., Senyck, Calderon N. Stereochemistry of olefin metathesis – steric control and molecular weight regulation in polypentenamer synthesis // *J. Mol. Catal.*, 1980, v 8, №1-3, p. 227-242
- 97 Uchida A., Hinenoya M., Yamamoto T. Stereoselectivity in the Cross-metathesis of Oct-1-ene and cis- or trans-Oct-2-ene // *J Chem Soc, Dalton Trans*, 1981, p. 1089-1092
- 98 Grubbs R.H., Hoppin C.R. Consideration of the mechanism of the transition metal catalyzed olefin metathesis reaction. Metathesis of cis,cis,-2,8-decadiene // *J Am Chem Soc*, 1979, v 101, p. 1499-1508.
- 99 Zowade T., Höcker H. Eine Apparatur zur gaschromatographischen Verfolgung der Metathesereaktion kurzkettiger Olefine. // *Makromol Chem*, 1973, 165, s 31.
- 100 Casey C.P., Polichnowski S.W. In situ generation and reaction of  $(CO)_5WC(C_6H_5)H$  with alkenes: role of puckered metallocyclobutanes in determining the stereochemistry of cyclopropane // *J Am Chem Soc.*, 1977, v.99, p 6097-6099.
- 101 Tinland B., Quignard F., Leconte M., Basset J.M. Stereochemistry of the olefin metathesis reaction: theoretical extended Hückel study of substituted metallocyclobutanes // *J Am Chem Soc*, 1983, v 105, p 2924
102. Tanaka K., Tanaka K., Takeo, Matsumura C. Intermediates for the Degenerate and Productive Metathesis of Propene Elucidated by the Metathesis Reaction of (Z)-Propene-1-d<sub>1</sub> // *J Am Chem Soc*, 1987, v. 109, №8, p. 2422-2425
103. Van Dam P. B., Mittelmeijer M.C., Boelhouwer C. Metathesis of Unsaturated Fatty Acid Esters by Homogeneous Tungsten Hexachloride-Tetramethyltin Catalyst // *J Chem Soc Chem Commun.*, 1972, p. 1221-1222.
104. Verkuijden E., Boelhouwer C. Formation of Cyclohexa-1,4-diene by Metathesis of Linoleic and Linolenic Esters // *J Chem Soc Chem Commun*, 1974, p 793-794.
105. Tsuji J., Hashiguchi S. Application of Olefin Metathesis to Organic Synthesis: Syntheses of Civetone and macrolides // *Tetrahedron Lett*, 1980, v 21, p 2955-2959
- 106 Verkuijden E., Kapteijn F., Mol J.C., Boelhouwer C. Heterogeneous Metathesis of Unsaturated Acid Esters. // *J Chem Soc Chem Commun*, 1977, p. 198-199

- 107 Bosma R H A , Van den Aardweg G C N , Mol J C Heterogeneous Metathesis of Unsaturated Esters Using A Rhenium-Based Catalyst // *J Organomet Chem* , 1983, v 255 p 159-171
- 108 Schaverien C J , Devan J C , Schrock R R , A Well-Characterized, Highly Active, Lewis Acid Free Olefin Metathesis Catalyst // *J Am. Chem Soc* , 1986, v 108, p 2771-2773
- 109 Balcar H., Dosedlova A , Petrusova L , Matyska B Effect of reaction conditions on the activity at the  $WCl_6-SnMe_4$  catalytic system in the metathesis of methyl 10-undecenoate // *Collection Czechoslovak Chem Commun* , 1985. v. 50, p. 2665-2669.
110. Rossi R. Simple synthesis of the housefly and tiger moth by transition metal-catalysed olefin cross-metathesis reaction.// *Chem. Ind Milano*, 1975, v. 57, p. 242-244.
- 111 Rossi R R Insect pheromones; I. Synthesis of achiral components of insect pheromones // *Synthesis*, 1977, №12, p. 817-836.
- 112 Kupper F.W., Streck R. Synthese von Insektenpheromonen an Metathesekatalysatoren // *Chem Zeitung.*, 1975, v. 99, p. 464-470.
- 113 Kupper F.W., Streck R. Synthese von Insektenpheromonen an Metathesekatalysatoren. // *Z Naturforsch* , 1976, v. 31 b, p 1256-1272.
- 114 Nakamura R , Matsumoto S., Echigoya E. Metathesis of Alkenes Having Functional Groups // *Chem Letters*, 1976, p. 1019-1024
- 115 Carlson D.A , Mayer M.S , Silhacek D.L , James J D , Beroza M., Bierl B.A Sex Attractant Pheromone of the House Fly: Isolation, Identification and Synthesis // *Science*, 1971, v 174 p 76-79
- 116 Bierl B A , Beroza M , Collier C W Potent Sex Attractant of the Gypsy Moth: Its Isolation, Identification and Synthesis // *Science*, 1970, v 170 p. 87-89
- 117 Levisalles J , Villemin D Metathese D Acetates D Alcohols  $\omega$ - Instures Synthese De Pheromones D Insectes // *Tetrahedron*, 1980, v 36, p 3181- 3184
- 118 Banasiak D S Insect Pheromones from Olefin metathesis // *J.Mol Catal* , 1985, v 28, p 107-115.
119. Crisp G.T., Collis M P. Metathesis of Functionalized Alkenes. Synthesis of Insect Pheromones. // *Aust.J.Chem* , 1988, v. 41, p. 935-942.
- 120 Быков В.И., Бутенко Т.А., Финкельштейн Е.Ш. Stereo- и региоселективность каталитической системы  $MoCl_5-SnMe_4$  в реакции метатезиса и сометатезиса олефинов и их функциональных производных. // *Изв АН СССР*, сер. хим., 1990, № 1, с. 168-171
121. Chibnall A C., Williams E.F The isolation of n-triacontanol from Lucerne wax // *Biochem J.* 1933. №27. P. II, p.1885-1888

- 122 Дологовская Л.З., Крутьков В.М. Триаконтанол как регулятор роста. // *Агрохимия*, 1992, №7, с 138-144
- 123 Ries S. K., Wert V., Sweely C. C., Leavitt R. A. Triaccontanol: A new naturally occurring plant growth regulator // *Science*, 1977, v. 195, p. 1339-1341
- 124 Robinson G.M. A synthesis of certain higher aliphatic compounds. Part IV Synthesis of n-triaccontanoic acid from stearic acid. // *J Chem Soc*, 1934, №10, p. 1543-1545
125. Jones G. The synthesis of some long-chain primary alcohols and related compounds. // *J Am Chem Soc.*, 1947, v.69, p. 2350-2354.
126. Ames D.E., Bowman R.E., Mason R.G. Synthetic long-chain aliphatic compound. Part I. Introduction. Myristic, stearic, and triacosanoic acids. // *J. Chem Soc*, 1950, p.174-181.
127. Rama Rao A.V., Deshmukh M.N., Kamalam M. A convenient synthesis of 1-triaccontanol. // *Tetrahedron*, 1981, v. 37, №1, p. 227-230.
- 128 Maruyama K., Terada K., Yamamoto Y. Synthesis of triaccontanol via metathesis-hydroboration-isomerization-oxidation. // *J.Org.Chem.*, 1980, v. 45, p.737-738
- 129 Gibson T., Tulich L. Novel synthesis of long-chain primary alkyl compounds // *J Org Chem*, 1981, v.46, p.1821-1823.
- 130 Gibson T. Hydrozirconation of internal olefins: a simple synthesis of triaccontanol // *Tetrahedron Lett*, 1982, v.23, №2, p.157-158
- 131 Blackburn T.F., Labinger J.A., Schwartz J. Hydrozirconation. IV. Oxidation of alkylzirconium (IV) complexes to alcohols // *Tetrahedron Lett*, 1975, p.3041-3044.
- 132 Villemain D. Synthèse de macrolide par métathèse // *Tetrahedron Lett*, 1980, v. 21, №25, p.1715-1718
- 133 Fürstner A. Topic in Organometallic Chemistry: Alkene Metathesis in Organic Synthesis, Springer, Berlin, 1998, v. 1
- 134 Fürstner A. Recent Advancements in Ring Closing Olefin Metathesis // *Top Catal*, 1997, v. 4, p.285-299
135. Chang, S., Grubbs R.H. Recent Advances in Olefin Metathesis and Its Application in Organic Synthesis // *Tetrahedron*, 1998, v. 54, №18, p.4413-4450
136. Dias E.L., Nguyen S.T., and Grubbs R.H. Well-Defined Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts: Mechanism and Activity // *J Am Chem Soc*, 1997, v.119, №17, p.3887-3897
- 137 Couturier J-L., Leconte M., Basset J-M. Influence of steric crowding at the heteroatom on the metathesis of functionalized olefins: the polymerization of alkylthiocyclooctenes catalyzed by a metallacyclic aryloxo(chloro)neopentylidene tungsten complex // *J Organomet Chem*, 1993, v. 451, №1-2, C7-C9

- 138 Sukbok C , Grubbs R.H A Simple Method To Polyhydroxylated Olefinic Molecules Using Ring-Closing Olefin Metathesis // *Tetrahedron Lett* 1997 , v. 38, № 27, p 4757-4760
- 139 Ed. Mori K. *Comprehensive Natural Products Chemistry*, Pergamon, Amsterdam, 1998, v. 8
- 140 Fuerstner A , Langemann K Conformationally Unbiased Macrocyclization Reactions by Ring Closing Metathesis // *J Org Chem* 1996, v. 61, №12, p 3942-3943
- 141 Seong H K , Figueroa I , Fuchs P L Application of the Grubbs Ring-Closing Metathesis for the Construction of a Macrocyclic Ansa-Bridge Synthesis of the Tricyclic Core of Roseophilin // *Tetrahedron Lett.*, 1997, v.38, №15, p.2601-2604.
- 142 Xu Z., Johannes C.W.; Salman S.S.; Hoveyda A.H. Enantioselective Total Synthesis of Antifungal Agent Sch 38516 // *J Am Chem Soc* , 1996, v.118, № 44, p.10926-10927
- 143 Nicolaou, K. C , He Y , Vourloumis D., Vallberg H., Yang Z , Durch Olefinmetathese zum Epothilongeruest. // *Angew Chem.*, 1996, v.108, №20, p.2554-2556.
- 144 Yang, Z , He, Y., Vourloumis, D., Vallberg, H , Nicolaou, K C Synthesis of Epothilone A: The Olefin Metathesis Approach // *Angew.Chem Int Ed Engl* , 1997, v. 36, №1/2, p.166-168
145. Meng D., Su D.-S., Balog A., Bertinato P, Sorensen E.J., Danishefsky S J., Zheng Y.-H., Chou T -C , He L., and Horwitz S B Remote Effects in Macrolide Formation through Ring-Forming Olefin Metathesis: An Application to the Synthesis of Fully Active Epothilone Congeners.// *J Am Chem Soc* , 1997; v.119, №11, p.2733-2734
- 146 Fan G -T , Hus T.-S., Lin C.-C. and Lin C -C. Ring-closing olefin metathesis of prearranged C-allyl saccharides for the synthesis of C-butenyl linked homo- and hetero-disaccharides // *Tetrahedron Lett* , 2000, v 41, p 6593-6597
- 147 Marsella M.J. Maynard H D , Grubbs R H Template-Directed Ring-Closing Metathesis Synthesis and Polymerization of Unsaturated Crown Ether Analogs // *Angew Chem Int Ed Engl* 1997,v 36 . №10, p 1101-1103
- 148 Zuercher W J , Hashimoto M , and Grubbs R H Tandem Ring Opening-Ring Closing Metathesis of Cyclic Olefins // *J Am Chem Soc* , 1996; v.118. №28, p.6634-6640
- 149 Sültemeyer J , Dötz K.H , Hupfer H. & Nieger M Reactions of complex ligands: Part 91. Application of ring closing metathesis to Fischer-type carbene complexes: synthesis and structure of medium-sized chromium oxacycloalkenylidenes // *J. Organomet Chem* , 2000, v.606, №1,;p.26 – 36.
- 150 Smulik J A Diver S T Tandem dienyne cross-metathesis/ring-closing metathesis // *Tetrahedron Lett* , 2001, v.42. №2, p 171 – 174
- 151 Schmidt B , Westhus M Diastereoselectivity in a Ring Closing Metathesis Reaction with a Remote Stereogenic Centre Leading to Quaternary Dihydropyrans // *Tetrahedron* 2000,v 56, №16, p 2421-2426

- 152 Clercq B D & Verpoort F Ring-closing metathesis, Kharasch addition and enol ester synthesis catalysed by a novel class of ruthenium(II) complexes // *Tetrahedron Lett* 2001, v 42, №51, p 8959 – 8963
- 153 Locke A J., Jones C & Richards C J A rapid approach to ferrocenophanes via ring-closing metathesis // *J Organomet Chem*, 2001, v.637, №1-2, p.669 – 676.
- 154 Kamat V.P., Hagiwara H, Katsumi T., Hoshi T., Suzuki T. & Ando M. Ring Closing Metathesis Directed Synthesis of (*R*)-(-)-Muscone from (+)-Citronellal. // *Tetrahedron*, 2000, v 56, №26, p.4397-4403.
155. Dominique R. & Roy R. Stereoselective synthesis of glycoclusters using an olefin metathesis and Sharpless dihydroxylation sequence. // *Tetrahedron Lett.*, 2002,v.43, №3, p.395 – 398.
- 156 Fürstner A & Seidel G Ring closing alkyne metathesis. stereoselective synthesis of civetone. // *J Organomet Chem*, 2000, v.606, №1, p.75 – 78.
- 157 Lal J and Smith R R. Metathesis of 1-Hexene and Cyclooctene.// *J Org Chem*, 1975, v.40, № 6, p.775-779
- 158 Bykov V I., Butenko T A., Finkelshtein E.Sh., Henderson P.T Synthesis of monoene pheromone components having a double bond in positions 6-11 using cometatheis of cycloolefin with  $\alpha$ -olefins.// *J Mol Catal*, 1994, v.90, p.111-116.
- 159 Быков В И, Бутенко Т.А., Келбакиани Л.В, Финкельштейн Е.Ш. Сометатезис циклоолефинов с  $\alpha$ -алкенами – эффективный путь к синтезу длинноцепных спиртов. Новый синтез триаконтанола // *Доклады АН*, 1996.т. 349, № 2, с 198 – 201
- 160 Bykov V I., Finkelshtein E.Sh. Synthesis of natural compound via the cycloolefin cometatheis with  $\alpha$  olefins.// *J Mol Catal*, 1998, v 133, p.17-27
- 161 Byers J D, Drake C A. Preparation of 9-Alkenyl Ester Compounds // *Eur Pat* 0235742 (1987)
- 162 Byers J.D., Drake C.A Compositions possessing pheromono-like activity // *Eur Pat.* 0318990 (1988).
163. Быков В.И., Бутенко Т.А., Келбакиани Л.В., Финкельштейн Е.Ш. Новый синтез (Z+E)-11-тетрадецен-1-илацетата, полового аттрактанта листовертки всеядной (*Archips podana*) // *Изв. АН, Сер. хим*, 1996, №8, с.2127-2128.
- 164 Peirson C J., Minks A.K., Voerman S., Roelof W., and Ritter F.J Sex pheromone of the moths *Archips podana*, isolation, identification and field evaluation of two synergistic geometrical isomers // *J Insec Physiol.*, 1974, v 20, p 1181-1188

- 165 Сафонкин А Ф Полнморфизм и экологическая пластичность всеядной листовертки *Archips podana* Sc (Lepidoptera Tortricidae) // *Ж Общ Биол*, 1990, т 51, №3, с 393-400
- 166 Villemm D Synthesis du triacontanol-1 par metathese fonctionalisee // *Tetrahedron Lett* 1983, v 24, №28, p 2855-2856
- 167 Ray C C , Crain D L , Process for preparation of 1,5-hexadiene. // *Fr Pat* 1 511 381, 1968
- 168 Mango F D., Process for preparation of 1,5-hexadiene // *US Pat* 3 424 811, 1969
169. Vives V.C Process for preparation of 1,5-hexadiene // *US Pat.* 3 786 111, 1971.
- 170 Herrmann W.A , Wagner W. Process for preparation of 1,5-hexadiene. // *Ger.Offen*, DE 4009 910, 1991.
- 171 Banasiak D.S., Mozdzen E.C., Byers J D. Preparation Gossyplure. // *US Pat.* 4 609 498, 1986.
- 172 Banasiak D.S., Mozdzen E.C., Byers J.D. Metallotetradecadiene Compounds. // *US Pat.* 4 687 867, 1987.
173. Drake C.A., Welch M.B. US Pat. Production of high (Z,Z) content 1,5,9-tetradecatriene // *US Pat* , 4 654 461, 1987.
- 174 Bestman H.J, Vostrowsky O Chemistry of insect pheromones // *Chemie der Pflanzenschutz und Schaedlingsbekaempfungsmittel*, Berlin, 1981, p. 30-164.
175. Henrick C.A. The Synthesis of Insect Sex Pheromones // *Tetrahedron*, 177, v. 33, p. 1845-1889
176. Bestmann H J., Stransky W., Vostrowsky O. Darstellung lithiumsalzfreier vldlosungen mit Natrium-bis-(trimethylsilyl)-amidals Base // *Chem Ber* , 1976, **109**, 1694
- 177 Brown C A and Ahuya V K Catalytic hydrogenation. VI. The reaction of sodium borohidride with nickel salts in ethanol solution P-2 Nickel, a highly convenient, new, selective hydrogenation catalyst with great sensitivity to substrate structure // *J Org Chem* , 1973, v 38, №12, p 2226-2239
- 178 Brown H C , Scouten C G., Liotta R Hydroboration- 50. Hydroboration of Representative Alkynes with 9-BBN – a Simple Synthesis of Versatile Vinyl Bora and gem-Dibora Intermediates. // *J Am. Chem. Soc.*, 1979, v. 101, 96-99.
179. Gardette M., Alexakis A., Normant J. F. Alkenyl Copper Reagent – 26. Carbocupration of Alkynes by Organocopper Reagents Bearing a Protected Hydroxy or Thiol Functions // *Tetrahedron* 1985 **41**, 588
180. Быков В.И., Бутенко Т.А., Финкельштейн Е Ш. Способ получения непредельных соединений // *А с СССР*, 1991, № 1664786. Бюл., изобр., № 27, с. 99
- 181 Hummel H E , Gaston L.K , Shorey H H , Kaas R S., Byrne K J , Silverstein R M Clarification of the Chemical Status of the Pink Bollworm Sex Pheromone // *Science*, 1973, v

- 181, p 873-877
- 182 Collins R D, Carde R F Variation in and Heritability of Aspects of Pheromone Production in the Pink Bollworm Moth, *Pectinophora gossypiella* (Lepidoptera Gelechiidae) // *Ann Entomol Soc Am* , 1985, v 78, p 229-234
- 183 Лебедева К.В. Феромоны совок и их применение в защите растений. // *Агрохимия*. 1989, № 4, с. 124-136
- 184 Smith R G., Daterman G.E., Daves G.D. Douglas Fir Tussock Moth. Sex Pheromone Identification and Synthesis. // *Science*, 1975, v 188, p. 63-66
185. Kuwahara Y., Nakamura S. (Z)-5- and (E)-5-Undecenoic Acid: Identification of the Sex Pheromone of the Varied Carpet Beetle, *Anthrenus verbasci* L. (Coleoptera: Dermestidae) // *Appl Ent Zool* , 1985, v. 20, p. 354-356.
186. Rasmussen L.E.I., Lee T.D., Roelofs W.L., Zhang A.J , Daves G D Insect pheromones in elephants. // *Nature*, 1996. 379, № 6567, p. 684-686.
187. Hart D.W , Schwartz J. Synthesis and Rearagment of Alkylzirconium (IV) Complexes and Their Reactions with Electrophiles. // *J.Am Chem Soc.*, 1974, v. 96, p. 8115-8116.
- 188 Brown H C , Rathke M W , Rogic M M A Fast Reaction of Organoboranes with Iodine under the Influence of Base A convenient Procedure for the Conversion of Terminal Olefins into Primary Iodides via Hydroboration-Iodination. // *J Am Chem Soc.*, 1968, v. 90, p. 5038-5040.
- 189 Normant J.F, Alexakis A Carbometallation (C-Metallation) of Alkynes Stereospecific Synthesis of Alkenyl Derivatives // *Synthesis*, 1981, № 11, p 841-870
- 190 Gilberg M. Monitoring *Anthrenus verbasci* (L.) in museum collections using a sex pheromone lure // *WAAC Newsletter*, 1995, v. 17, p. 2-16
191. Harada H , Mori K Simple Synthesis of a Mixture of (E)- and (Z)-5-Undecenoic Acid, Sex Pheromone of the Varied Carpet Beetle. // *Agric. Biol Chem* , 1989, v 53, p 1439-1440
- 192 Borden C.D J., Chambers J., Stevens D R A Concise, Efficient and Flexible Strategy for the Synthesis of the Pheromones of *Oryzaephilus* and *Cryptolestes* Grain Beetles. // *Synthesis*, 1993, № 4, p. 411-420.
193. Голетиани А.Р., Быков В.И., Самсония Ш.А., Финкельштейн Е.Ш. Новый синтез генэкоз-(Z)-6-ен-11-она - полового феромона волнянки псевдотсуговой (*Oryzia pseudotsugata*). Инженерные Новости Грузии. 2002 , №3. с. 114-115
194. Быков В.И., Голетиани А.Р., Бутенко Т.А., Финкельштейн Е.Ш. Стереоселективный сометатезис 1,5-циклооктадиена и этилена – эффективный путь к синтезу Z-еновых биологически активных природных соединений // Доклады Академии Наук (химия). 2002.

1 384, №4, с 496-500

- 195 Bykov V I, Goletian A R, Butenko I A, Igupova I V, Finkelshtem F Sh. Effective Syntheses of Natural Compounds Using Ring Opening Metathesis as a Key Reaction // NATO SCIENCE SERIES II *Mathematics, Physics and Chemistry*, Kluwer Academic Publishers, 2002, v 56. Ring Opening Metathesis Polymerisation and Related Chemistry. State of the Art and Visions for the New Century, p 275-284