

Диева 0724967-1

На правах рукописи

ДИЕВА СВЕТЛАНА АЛЕКСАНДРОВНА

СИНТЕЗ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ТЕРПЕНОИДОВ НА ОСНОВЕ
БИЦИКЛИЧЕСКИХ МОНОТЕРПЕНОВ

02.00.03 – органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Казань – 2001

Работа выполнена на кафедре общей и органической химии Казанского государственного медицинского университета и кафедре физической химии Казанского государственного университета

Научные руководители

- доктор химических наук,
профессор В.В.Племенков
- кандидат химических наук
доцент Л.Е.Никитина

Официальные оппоненты

- доктор химических наук,
вед. науч. сотр. Э.Х.Казакова;
- кандидат химических наук
доцент А.И. Мовчан

Ведущее учреждение

- Казанский государственный
технологически университет

Защита состоится " 27 " декабря 2001г. в 14 ч. на заседании диссертационного Совета по химическим наукам Казанского государственного университета по адресу: ул. Кремлевская 18, КГУ, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке КГУ.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская 18, КГУ, Научная часть.

Автореферат разослан «23» ноября 2001 г.

Ученый секретарь

Диссертационного Совета,
кандидат химических наук

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
КФУ



Зазыбин

А.Г.Зазыбин



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Исследования в области химии терпенов приобретают в настоящее время особую актуальность, связанную с проблемой использования богатейших сырьевых ресурсов, предоставляемых лесной и деревообрабатывающей промышленностью, а также с проблемой утилизации простых соединений серы, увеличение запасов которой связано с совершенствованием процессов очистки нефти. Известно, что имеющиеся в природе в следовых количествах терпенсульфиды обладают рядом практически полезных свойств, однако синтетический подход к этим соединениям в ряде случаев достаточно проблематичен.

Цель работы состоит в разработке регио- и стереоселективных способов введения серосодержащих функциональных групп в молекулы бициклических монотерпенов (β -пинена и 3-карена), установление стереохимических закономерностей протекания реакций.

Научная новизна. Показано, что реакции электрофильного присоединения серосодержащих реагентов к β -пинену протекающие с сохранением пинановой структуры молекулы завершаются образованием продуктов против правила Марковникова, исключение составляет реакция с N-(2-меркаптопропионил)глицином, которая сопровождается изомеризацией исходного скелета молекулы в ментановую структуру и протекает по правилу Марковникова. Разработан метод эпоксидирования β -пинена, ведущий к получению окиси в виде стереоиндивидуального эндо-изомера; установлено, что реакции окиси- β -пинена с изотиуруниевыми солями, проводимые в основной среде, могут служить регио- и стереоселективным методом целенаправленного синтеза 7,7-диметил-2-[(2-алкилтио)метил]бицикло[3.1.1]гептан-2-олов; реакции α -окиси- β -пинена с тиомочевинной, этандитиолом-1,2 и ди(меркаптоэтил)сульфидом позволяют получить новые сульфиды, содержащие два пинановых фрагмента; реакция окиси с меркаптоуксусной кислотой приводит к образованию серосодержащего лактона борнановой структуры.

Разработан высокоэффективный метод синтеза асимметрического циклопропена терпенового ряда на основе (-)- β -пинена;

Установлено, что взаимодействие монобромциклопропанового производного 3-

карена с сильным основанием *in situ* приводит к высокорекреакционному циклопропену, существование которого было зафиксировано при помощи реакции Дильса - Альдера. Показана возможность введения серосодержащих функций в молекулу этого циклопропена в реакциях *in situ*.

Практическая значимость работы состоит в разработке простых в осуществлении и базирующихся на доступном исходном сырье методов синтеза различных типов новых функционализированных терпеноидов. Полученные результаты и выявленные закономерности представляют собой теоретическую основу для проведения направленных синтезов с участием других бициклических терпенов и серосодержащих реагентов, которые могут найти применение в различных отраслях промышленности, сельском хозяйстве, медицине.

Апробация работы и публикации. Результаты работы обсуждались на: 19-th International Symposium Organic Chem. of Sulfur Sheffield (UK, 25 – 30 June 2000), Всероссийской конференции "Химия и технология растительных веществ" (г. Сыктывкар, 25-30 сентября 2000 г.), IX Всероссийской научной конференции, посвященной 80-летию профессора Валентины Григорьевны Харченко "Карбонильные соединения в синтезе гетероциклов" (г. Саратов, 26-28 сентября 2000г.). Научно-практической конференции молодых учёных, аспирантов и студентов НОЦ КГУ "Материалы и технологии XXI века" (г. Казань, 20-21 октября 2000 г.), III Всероссийской конференции молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии" (г. Саратов, 3-5 сентября 2001г.) По материалам диссертации опубликованы тезисы 10 докладов, имеются 2 статьи, 1 статья находится в печати.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 128 страницах, включая 14 рисунков, 5 таблиц и содержит введение, три главы, выводы, список цитируемой литературы из 138 наименований.

Первая глава представляет собой литературный обзор по реакциям присоединения электрофильных реагентов к пиненам, циклопропанирования β -пинена, эпоксицирования монотерпенов. Во второй главе приведены результаты собственных исследований по реакциям присоединения к β -пинену тиолов в условиях катализа кислотой Льюиса; синтезу транс-эпокси β -пинена и реакциям

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
им. Н. И. ЛОБАЧЕВСКОГО
КАЗАНСКОГО ГОС. УНИВЕРСИТЕТА

нуклеофильного тиолирования окиси β -пинена и β -окси-3-карена. В этой же главе обсуждаются синтез стабильного циклопропенового производного на основе двойной связи β -пинена и реакции с участием полученного *in situ* на основе 3-карена «короткоживущего» 1,3-дизамещенного циклопропена. Третья глава содержит экспериментальный материал по теме диссертации.

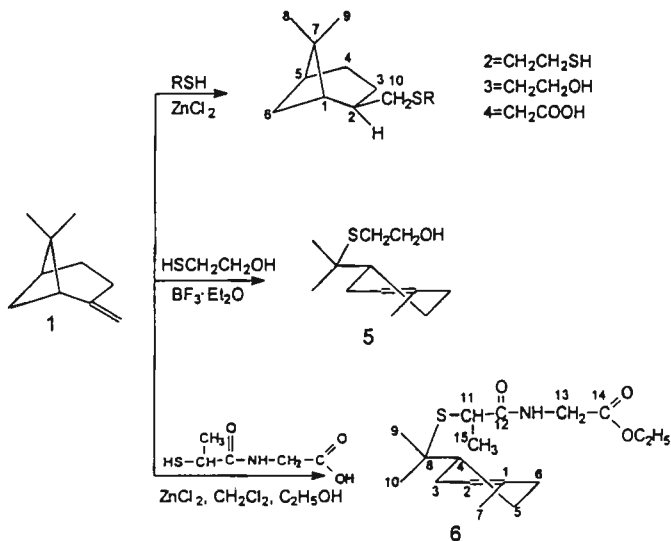
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Каталитическое электрофильное присоединение серосодержащих реагентов к β -пинену.

1.1. β -пинен в реакциях с полифункциональными тиолами.

К началу нашей работы в литературе имелись данные по реакциям бициклических монотерпенов с серосодержащими реагентами, но в то же время отсутствовали сведения о реакциях электрофильного присоединения полифункциональных серосодержащих соединений, на основе β -пинена.

Характерной особенностью реакций электрофильного присоединения полифункциональных тиолов (меркаптоэтанола, меркаптоуксусной кислоты, этандитиола-1,2) с β -пиненом в присутствии хлористого цинка явилось сохранение пинановой структуры молекулы и образование продуктов присоединения против правила Марковникова.



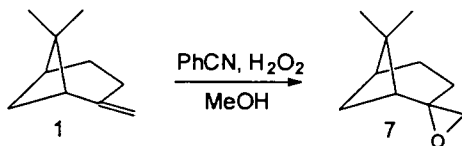
Вопрос об изомеризации или сохранении пинановой структуры молекулы был решен на основании комплексного анализа ЯМР ^1H , DQF-COSY, ЯМР ^{13}C DEPT, COLOC и HETCOR спектров соединений (2-4). Очевидно, избежать процесса изомеризации пинанового скелета молекулы позволило использование «мягкой» кислоты Льюиса (ZnCl_2), тогда как применение нами катализатора большей акцепторной силы, такого как $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, в реакции β -пинена с меркаптоэтанолом, привело к образованию соединения ментеновой структуры (5). По-видимому образование продукта присоединения против правил Марковникова является следствием действия стерического и орбитального факторов, что подтверждено квантово-химическими расчетами, проведенными по программе «Priroda».

2. Направление и механизм раскрытия окисного цикла эпоксидов.

2.1. Получение окиси β -пинена.

В литературе описаны методы получения окиси β -пинена (7) с использованием надкислот, при этом делаются предположения о ее *транс*-конфигурации (эпоксидное кольцо расположено со стороны, противоположной *гем*-диметильному фрагменту), однако прямые доказательства этого отсутствуют, а спектральные данные не позволяют извлечь информацию о пространственном строении этого соединения.

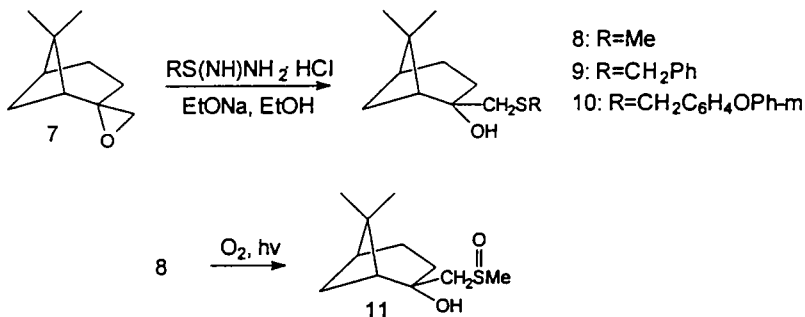
Нами была получена окись- β -пинена при реакции β -пинена *in situ* с надоксибензиминой кислотой.



Предположение, что полученная окись имеет α -конфигурацию, так как для надкислотного эпоксидирования наиболее конструктивной является схема предусматривающая 1,3-диполярное присоединение к двойной связи, было подтверждено данными РСА одного из продуктов дальнейших химических превращений окиси β -пинена.

2.2. Реакция α -окси- β -пинена с солями изотиурония.

Для получения сульфидов пинановой структуры были использованы реакции окиси β -пинена (7) S-алкилизотиуриониевыми солями общей формулы: R-S-C(NH)NH₂·HX (R=Me, CH₂Ph, CH₂C₆H₄OPh-m; X=I, Cl) в присутствии этилата натрия.



Спектральные данные соединений (8-10) позволяют однозначно приписать им структуры соответствующих 7,7-диметил-2-[(2-алкилтио) метил]бицикло[3.1.1]-гептан-2-олов.

В результате контакта соединения (8) с кислородом воздуха в течение 2 месяцев был получен сульфоксид (11), кристаллическая и молекулярная структуры которого были установлены методом рентгеноструктурного анализа (рис.1).

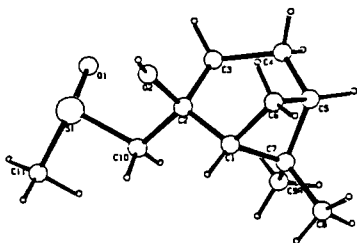


Рис.1

Основной результат рентгеноструктурного исследования молекулы соединения (11) сводится к следующему: метилсульфоксидная группа

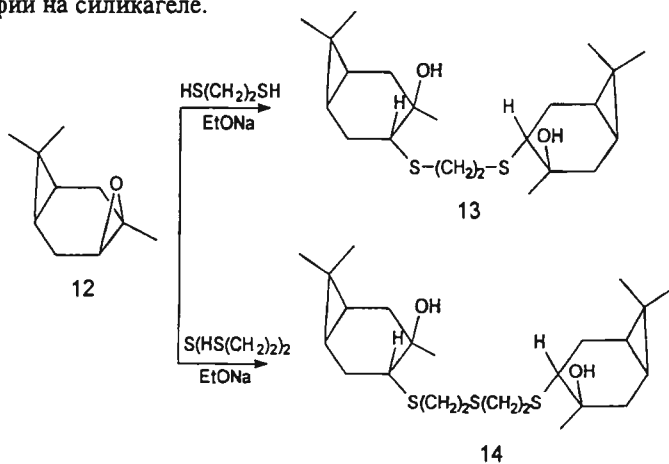
расположена со стороны *эндо*-метиленового мостика бицикла, несущего *гем*-диметильный фрагмент, а гидроксильная группа находится в *транс*-положении по отношению к этому мостику, что свидетельствует об α -конфигурации исходной окиси (7), так как при раскрытии оксиранового цикла в присутствии основания положение атома кислорода не изменяется.

Таким образом, предложенный метод эпексидирования β -пинена является эффективным способом получения его α -окиси в стереоиндивидуальном виде, что в свою очередь, позволяет осуществить стереонаправленный синтез гетерофункциональных производных пинанового ряда.

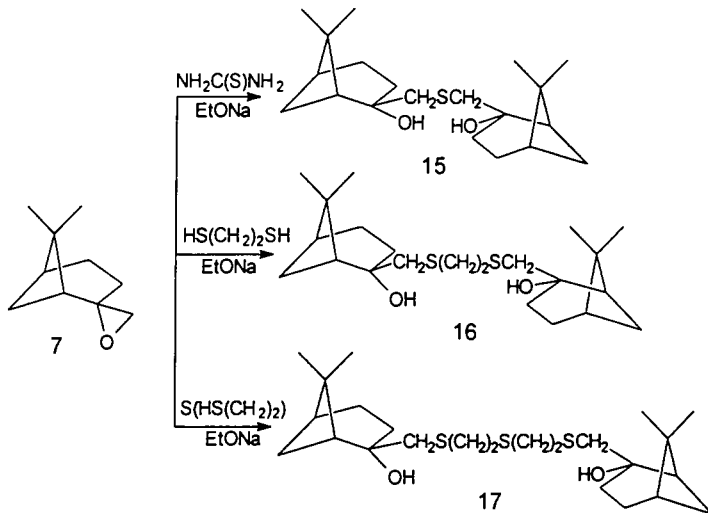
2.3. Синтез серосодержащих бис-терпеноидов на основе окисей бициклических монотерпенов.

В плане разработки синтетического подхода к новым серосодержащим терпеноидам нами предлагается метод синтеза моно-, бис- и три-сульфидов на основе α -окиси- β -пинена (7) и β -окиси-3-карена (12) в реакциях с тиомочевинной, этандитиолом и ди(меркаптоэтил)сульфидом в присутствии оснований.

Реакции β -окиси-3-карена (12) с этандитиолом-1,2 и ди(меркаптоэтил)-сульфидом в присутствии этилата натрия завершаются образованием в каждом случае единственного продукта (13,14), выделенного методом колоночной хроматографии на силикагеле.



В результате серии аналогичных реакций, проведенных с использованием α -окси- β -пинена (7), получены соединения (15-17) с высокими выходами (78-82 %).



Структура полученных соединений подтверждена данными ЯМР ^1H и ИК спектроскопией, состав соединения (15) – данными хромато-масс-спектрометрией, соединений (13,14,16,17) – данными элементного анализа.

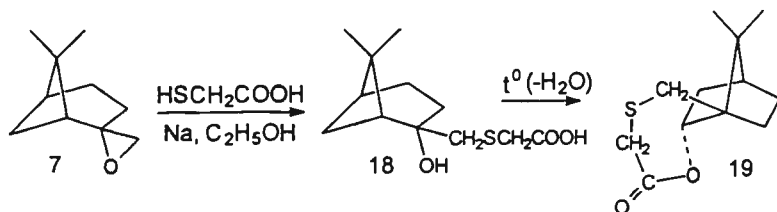
По-видимому, все реакции, приведенные на схемах, протекают по общему механизму, в соответствии с которым образующийся на первом этапе терпентиол, атакует вторую молекулу окиси, что приводит к соответствующим моно-, бис- и три-сульфидам с двумя терпеновыми фрагментами.

2.4. Взаимодействие α -окси- β -пинена с меркаптоуксусной кислотой.

Как показали результаты реакций с участием окисей 3-карена, проведенных ранее в нашей лаборатории, в реакциях эпокисей с меркаптоуксусной кислотой, как реагентом бифункциональным, наряду с продуктом присоединения можно ожидать образования соответствующего серосодержащего лактона.

В реакции α -окси- β -пинена с меркаптоуксусной кислотой, проводимой в присутствии этилата натрия, методом ТСХ было зафиксировано образование исключительно продукта присоединения (18). При выделении продукта реакции (18)

методом колоночной хроматографии на силикагеле было обнаружено, что при прохождении через колонку некоторая часть аддукта переходит в соответствующий лактон (19).



Следует отметить, что в зависимости от степени влажности и активности используемого силикагеля в результате хроматографирования можно по желанию выделить либо аддукт (18), либо, практически полностью подвергнув его дегидратации, перевести его в лактон (19).

Данные рентгеноструктурного анализа показали, что соединение (19), вместо предполагавшейся пинановой структуры (рис.2), имеет борнановую систему, сочлененную в положениях 1,2 с семичленным лактонным циклом (19) (рис.3).

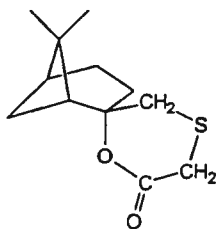


Рис.2

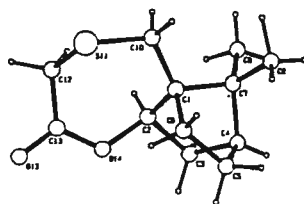


Рис.3

По-видимому, движущей силой процесса изомеризации пинановой структуры молекулы в ходе дегидратации является сильная степень напряжения молекулы в гипотетической молекуле пинановой структуры, в которой цикл, содержащий лактоновый фрагмент, находился бы в *спиро*-сочленении с бициклическим остовом молекулы терпена. Кроме того, процессу изомеризации молекулы способствует также определенная кислотность силикагеля, в связи с чем

вполне закономерным является отсутствие даже небольшого количества лактона в сильно основной реакционной смеси.

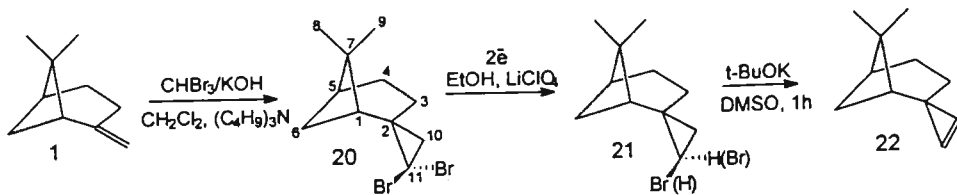
3. Синтез и реакционная способность циклопропеновых производных бициклических терпенов.

3.1. β -пинен в реакциях циклопропанирования.

В последнее время 3,3-дизамещенные циклопропены, среди которых следует выделить 3,3-диметил- и 3-метил-3-цианоциклопропены, отличающиеся своей стабильностью и высокой реакционной способностью, и к тому же являющиеся синтетическими геми-терпенами, стали достаточно доступными в синтетическом плане соединениями. Вместе с тем, в литературе отсутствуют сведения о синтезе производных терпенов, сочетающих в своем составе изопреноидную систему и высокореакционный циклопропеновый фрагмент. В связи с этим нам представлялось интересным построение циклопропенового кольца на основе двойной связи β -пинена.

Дибромциклопропановое производное β -пинена, было синтезировано присоединением дибромкарбена, полученного действием 50% раствора щелочи на бромформ в присутствии каталитических количеств трибутиламина, к β -пинену. Согласно данным ЯМР ^1H спектроскопии, электрохимическое восстановление дибромциклопропана (20) приводит к образованию монобромциклопропана (21) в виде смеси двух стереоизомеров в соотношении 1:1, что является следствием стерической равноценности обеих связей C-Br в циклопропане (20).

Далее монобромциклопропан был подвергнут действию $t\text{-BuOK}$ в абсолютном ДМСО при температуре 70°C . Циклопропен выделен в виде индивидуального соединения перегонкой в вакууме.



Структура соединения (22) подтверждена данными ЯМР H^1 , C^{13} и ИК спектроскопии.

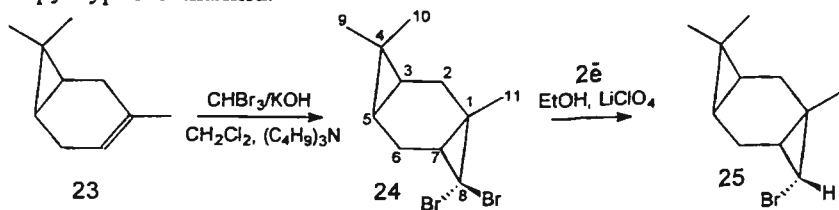
Циклопропен (22) был изучен в реакциях с сульфенилхлоридами, в результате которых по данным ГЖХ образуется смесь четырех регио- и стереоизомеров в сопоставимых количествах, вследствие диастереотопности двойной связи циклопропена (22) и отсутствия стерических препятствий с обеих сторон циклопропенового фрагмента.

Циклопропен (22) был также изучен в реакциях с бензилмеркаптаном и меркаптоэтанолом в присутствии каталитических количеств хлористого цинка. По-видимому, реакции циклопропена (22) с тиолами в присутствии кислоты Льюиса протекают с аллильным раскрытием циклопропенового кольца молекулы, по аналогии с «классическими» циклопропенами (3-метил-3-циано- и 3-метил-3-фенилциклопропенами), однако спектральные данные не позволили однозначно определить структуру полученных продуктов.

3.2. Синтез и реакционная способность "короткоживущего" циклопропена на основе 3-карена.

Проблема генерирования и улавливания *in situ* таких напряженных органических молекул, как 1,3-дизамещенные циклопропены, продолжает привлекать внимание исследователей, однако реакции на основе бициклических монотерпенов и сведения о получении и химических свойствах "короткоживущих" 1,3-дизамещенных циклопропенов каранового ряда в литературе отсутствуют. Бицикло[п.1.0]алкены, двойная связь которых образована мостиковым и вершинным атомами трехуглеродного цикла, представляют собой чрезвычайно напряженные соединения. $\pi_{с-с}$ связь таких систем значительно искажена, что отражается в высокой реакционной способности соединений и малом времени их жизни. Мы предположили, что подобное 1,3-мостиковое циклопропеновое производное может быть генерировано *in situ* с использованием в качестве исходного соединения монобромциклопропана (25), полученного на основе эндо-циклической двойной связи (+)-3-карена.

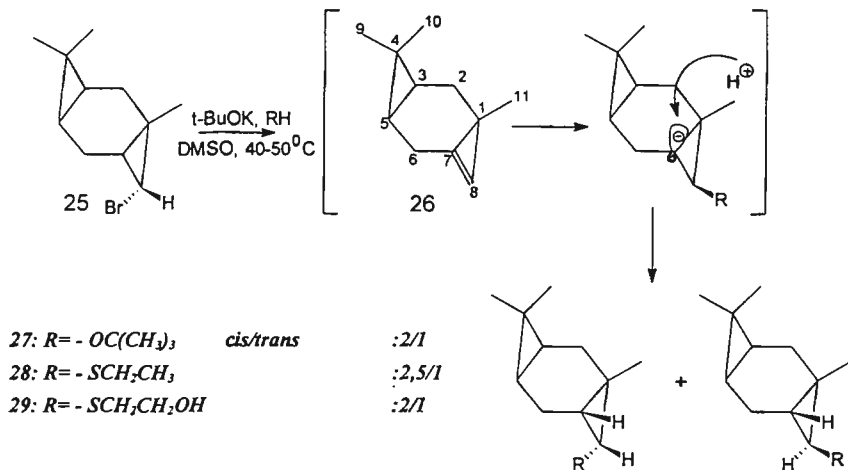
Согласно данным хромато-масс-спектрометрии дибромциклопропан (24) полученный по реакции Макоши 3-карена представляет собой стереоиндивидуальное соединение. Присоединение дибромкарбена к 3-карену, так же как и в случае β -пинена, контролируется стерическим эффектом мостикового фрагмента, экранирующего двойную связь только с одной стороны молекулы, что определяет этот процесс как диастереоселективный. Кристаллическая и молекулярная структура дибромциклопропана (24) была изучена методом рентгеноструктурного анализа.



Согласно данным ЯМР ^1H образование монобромциклопропанового производного 3-карена характеризуется высокой степенью стереоселективности и приводит к образованию стереоизомера, в котором атом водорода циклопропанового кольца экзо-ориентирован по отношению к карановому скелету молекулы. Преимущественное образование одного стереоизомера, по-видимому, вызвано стерическими трудностями подхода молекулы к поверхности электрода со стороны связи C-Br , обращенной к терпеновому фрагменту молекулы.

Генерирование циклопропена (26) осуществляли взаимодействием 8-бром-1,4,4-триметилтрицикло[5.1.0.0^{3,5}]октана (25) с избытком *трет*-бутилата калия в ДМСО, как в присутствии реагента-ловушки, так и в его отсутствие. В качестве реагентов-ловушек были использованы 2,3-диметилбутadiен-1,3, этантиол и меркаптоэтанол. При проведении реакции без реагента-ловушки его роль выполняет выделяющийся в ходе реакции *трет*-бутиловый спирт.

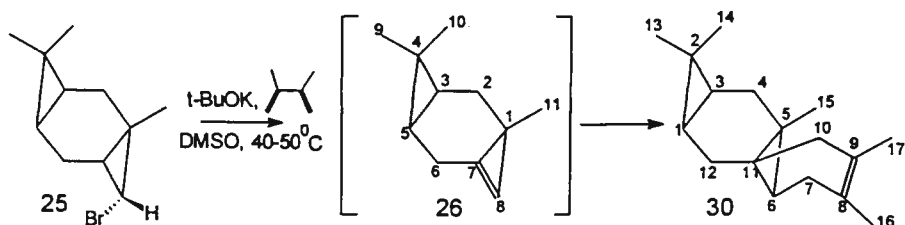
Согласно данным масс-спектра соединения (27), имеет молекулярный ион с m/z 222 и фрагментарный ион с m/z 73, соответствующий *трет*-бутоксильной группе.



В соответствии со спектром ЯМР ¹H, соединение (27) представляет собой смесь двух стереоизомеров в соотношении 2:1, так как сигнал циклопропанового протона при атоме С⁸ представлен двумя дублетами в области 3.04 м.д. и 3.07 м.д. с КССВ ³J_{нн}^{7 8} 8.1 Гц и 3.9 Гц. Такие значения КССВ свидетельствуют о *цис*-расположении циклопропановых протонов в основном изомере и о *транс*-расположении в минорном. В масс-спектре соединения (28), имеется молекулярный ион с m/z 210, соответствующий продукту присоединения тиола к циклопропену. Спектр ЯМР ¹H соединения (28) содержит сигнал циклопропанового протона при атоме С⁸ представлен двумя дублетами (2.87 м.д. (³J_{нн}^{7 8} 7.6 Гц) и 2.92 м.д. (³J_{нн}^{7 8} 3.8 Гц)), свидетельствующими об образовании смеси *цис*- и *транс*- изомеров в соотношении 2,5:1. Аналогичный результат получен при использовании в качестве реагента-ловушки меркаптоэтанола. Масс-спектр аддукта (29) содержит молекулярный ион с m/z 226, в спектре ЯМР ¹H имеются сигналы соответствующих протонов, свидетельствующих об образовании смеси *цис*- и *транс*- изомеров в соотношении 2:1

Генерирование циклопропена (26) в присутствии большого избытка 2,3-диметилбутадиена-1,3 было предпринято для доказательства протекания реакций через «короткоживущий» циклопропен путем улавливания последнего в виде аддукта Дильса - Альдера. В результате реакции был выделен аддукт (30), в масс-

спектре которого присутствует пик молекулярного иона с m/z 230, соответствующий продукту [4+2]-циклоприсоединения. В спектре ЯМР ^{13}C соединения (30) присутствуют сигналы в области 124.38 и 134.85 м.д. ($>\text{C}=\text{C}<$), а наличие только 17 сигналов однозначно свидетельствует об образовании стереоиндивидуального соединения.



Принимая во внимание определенную пирамидальность атома C^7 в циклопропене (94) (расчеты, проведенные методами AM1, PM3, MNDO, показывают, что сумма углов тригонального атома C^7 составляет 350°), все реакции присоединения с его участием возможны только с вершинной стороны пирамиды. Этим обусловлено образование единственного, по всей вероятности, экзо-стереоизомера в реакции диенового синтеза. Атака с тыльной стороны невозможна благодаря жесткой конфигурации этого центра, которая сохраняется и в анионной форме, поэтому в случае реакций циклопропена (26) с нуклеофилами атака аниона по атому C^8 предпочтительнее с *эндо*-стороны с последующим *транс*-присоединением протона, что в результате приводит к преимущественному образованию *цис*-аддуктов.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что реакции β -пинена с бифункциональными тиолами в присутствии хлористого цинка протекают против правила Марковникова с сохранением пинановой структуры молекулы, нетипичным для реакций этого терпена с электрофильными реагентами. Использование катализатора большей акцепторной силы ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) или объемного полифункционального реагента N-(2-меркаптопропионил)глицина способствует процессу изомеризации с

образованием продуктов ментановой структуры.

2. Доказано, что эпоксидирование β -пинена с использованием надоксисбензимида кислоты приводит к образованию окиси с эндо-конфигурацией. Показано, что проводимые в присутствии оснований, реакции окиси β -пинена с изотиуруриевыми солями характеризуется регио- и стереоселективностью и являются эффективными методами синтеза тиопинанолов.
3. Предложен метод синтеза серосодержащих бис-терпеноидов реакциями окисей бициклических терпенов с тиомочевинной, этандитиолом-1,2 и ди(меркаптоэтил)сульфидом в присутствии оснований.
4. Осуществлен синтез асимметрического циклопропена терпенового ряда, сочетающего в своем составе изопреноидную систему и высокорекреационный циклопропеновый фрагмент.
5. Реакция монобромциклопропанов, полученных на основе терпенов с эндо-циклической двойной связью, с тиолами в присутствии сильного основания является простым и эффективным способом получения продуктов «формального» замещения атома брома на сульфидную функцию, тогда как, в соответствии с литературными данными, осуществить прямое нуклеофильное замещение атомов галогена на SR группы не представляется возможным. При помощи реакции Дильса–Альдера доказано, что промежуточными соединениями в реакция с тиолами являются генерируемые *in situ* «короткоживущие» циклопропены.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Nikitina L.E., Plemenkov V.V., Startseva V.A., Dieva S.A. Synthetic sulfur – containing monoterpenoids // 19-th International Symposium Organic Chem. of Sulfur Sheffield UK, 25 – 30 June 2000. C.17.
2. Nikitina L.E., Plemenkov V.V., Startseva V.A., Dieva S.A., Baird M.S. Short-lived cyclopropenes. Synthesis and *in situ* reactions of 3,6,6-trimethyltricyclo[5.1.0.0^{5,7}]oct1(2)-ene with sulfur – containing reagents // 19-th

International Symposium Organic Chem. of Sulfur Sheffield UK, 25 – 30 June 2000. PP.70.

3. Никитина Л.Е., Диева С.А., Племенков В.В., Лодочникова О.А., Губайдуллин А.Т., Катаева О.Н., Литвинов И.А. α -окись- β -пинена в реакциях с тиолами // I Всероссийская конференция. "Химия и технология растительных веществ", Сыктывкар. – 2000. – 25-30 сентября. С.130.
4. Диева С.А., Никитина Л.Е., Старцева В.А., Племенков В.В. RS-функционализация монотерпенов через циклопропеновые производные // I Всероссийская конференция. "Химия и технология растительных веществ", Сыктывкар. – 2000. – 25-30 сентября. С.57.
5. Диева С.А., Артемова Н.П., Старцева В.А., Никитина Л.Е., Племенков В.В. Синтез серосодержащих лактонов на основе эпокисей монотерпенов // IX Всероссийской научной конференции, посвященной 80-летию профессора Валентины Григорьевны Харченко "Карбонильные соединения в синтезе гетероциклов". Сборник научных трудов "Новые достижения в химии карбонил и гетероциклических соединений". Изд. Саратовский университет. – 2000. – С.51-52.
6. Диева С.А., Никитина Л.Е., Племенков В.В. Окись β -пинена. Синтез, структура и продукты раскрытия эпоксидного цикла серосодержащими реагентами // IX Всероссийской научной конференции, посвященной 80-летию профессора Валентины Григорьевны Харченко "Карбонильные соединения в синтезе гетероциклов". Сборник научных трудов "Новые достижения в химии карбонил и гетероциклических соединений". Изд. Саратовский университет. – 2000. – С.53-54.
7. Старцева В.А., Никитина Л.Е., Диева С.А., Племенков В.В. Окись лимонена – удобные синтоны в синтезе полифункциональных терпеноидов ментанового ряда // IX Всероссийской научной конференции, посвященной 80-летию профессора Валентины Григорьевны Харченко "Карбонильные соединения в синтезе гетероциклов". Сборник научных трудов "Новые достижения в химии карбонил и гетероциклических соединений". Изд. Саратовский университет. – 2000. – С.213.

8. Диева С.А., Никитина Л.Е., Племенков В.В., Старцева В.А., Берд М.С. Короткоживущие циклопропены. Синтез и *in situ* реакции 1,4,4-триметилтрицикло[5.1.0.0^{3,5}]окт-7(8)-ена с тиолами // Тез. док. конф. «Материалы и технологии XXI века». Казань. 20-21 октября 2000 г. - С.31.
9. Старцева В.А., Никитина Л.Е., Артемова Н.П., Диева С.А., Племенков В.В. Синтез серосодержащих бис-терпеноидов на основе окисей монотерпенов // Химия природных соединений. – 2001. - №3. – С.
10. Никитина Л.Е., Диева С.А., Племенков В.В., Лодочникова О.А., Губайдуллин А.Т., Катаева О.Н., Литвинов И.А. 7,7-диметил-2,10-эпоксидицикло[3.1.1]гептан. Синтез, структура и продукты раскрытия эпоксидного цикла // ЖОХ.- 2001. – Т.71. – Вып.8. – С.1233-1237.
11. Диева С.А., Никитина Л.Е., Племенков В.В., Шайхутдинов Р.А. Синтез функциональных производных терпенового ряда на основе (-)-β-пинена // Тезисы докл. III Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» - Саратов. – Изд. Саратовского университета. – 3-5 сентября 2001. – С.98.
12. Диева С.А., Старцева В.А., Никитина Л.Е., Племенков В.В., Федонина И.В., Шамов Г.А. Каталитическое электрофильное присоединение дисульфидов и тиолов к (+)-лимонену // Тезисы докл. III Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» - Саратов. – Изд. Саратовского университета. – 3-5 сентября 2001. – С.99.
13. Nikitina L.E., Plemenkov V.V., Startseva V.A., Dieva S.A., Baird M.S. Short-lived cyclopropenes. Synthesis and *in situ* Reactions of 1,4,4-Trimethyltricyclo[5.1.0.0^{3,5}]oct-7(8)-ene with Thiols // Sulfur Letters. 2001. В печати.

200

Л.РТ.№0238/1998 Подписано в печать 15. 11. 01 Бумага офсетная 60×84/16
Ризография Объем 1,00 усл.печ.л. Тираж 100 Заказ № 63

420012 г.Казань Бутлерова, 49 типография КГМУ