

УДК 547.571.3 + 547.571.11.

**КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ  
РЕАКЦИИ (4+2)-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ. ЧАСТЬ 1**

**А.Г.ГАСАНОВ\***, **Н.Д.САДЫХОВА\*\***, **З.И.ИСМАИЛОВ\*\***,  
**И.М.АХМЕДОВ\***, **Э.Г.МАМЕДБЕЙЛИ\***, **И.М.МАМЕДОВА\***,  
**Г.Д.ГАСАНОВА\***

*\* Институт Нефтехимических процессов НАНА*

*\*\* Бакинский Государственный Университет*

*ilqar.aybov.@mail ru*

*Представлен широкий литературный обзор результатов исследований по применению комплексов различных металлов в качестве катализаторов реакции диенового синтеза, а также результаты собственных исследований. Проанализировано влияние катализатора на стерео- и энантиоселективность процессов.*

*Одним из основных и наиболее широко используемых катализаторов в реакции диеновой конденсации являются комплексы металлов с различными лигандами. Целью настоящей статьи является обобщение исследований в области применения комплексов различных металлов в качестве катализаторов реакции Дильса-Альдера (Д-А), осуществленных в последние годы.*

**Ключевые слова:** диеновый синтез, хиральные катализаторы, комплексы металлов в реакции Дильса-Альдера.

### **1. Соединения никеля и кобальта**

Так, в работе [1] описана катализируемая Со (I) реакция Д-А азот-функционализированных алкинов. Первое общее применение алкенилсульфидов как диенофилов в катализируемых Со (I) реакциях Д-А описано в работе [2].

Влияние температуры на энантиоселективность катализируемых кобальтом реакций Д-А изучено в работе [3].

Нейтральные реакции Д-А борсодержащих диенов и диенофилов, катализируемые Со (I+), рассмотрены в работе [4], а в работе [5] в качестве диенофилов в катализируемых Со реакциях Д-А предложены алкилсульфиды.

В статье [6] исследованы асимметрические реакции Д-А, катализируемые хиральными комплексами Ni (II)–бинафтилдиимина. Оптически активные катионные комплексы кобальта (III) для высокоэффективного катализа энантиоселективной гетерореакции Д-А предложены в работе [7].

В работе [8] синтезированы углеродзамещенные Co (III)-salen комплексы в качестве эффективных катализаторов энантиоселективных реакций Дильса-Альдера.

Новые Ni-фталоцианины использованы в качестве катализаторов реакции Д-А [9]. Асимметрическая гетеро-Д-А реакция 1-алкил-3-силилокси-1,3-диенов с энантиооксилатом, катализируемая хиральным (salen) – кобальт (II) комплексом, изучена в статье [10].

Межмолекулярная реакция Д-А пиперина, катализируемая Co (II), предложена в статье [11].

Изучению гетерореакций Д-А, катализируемых комплексами кобальта по теории функционала плотности, посвящена работа [12]. Доказано повышение кислотности Льюиса как следствие спинового перехода, выдаваемого координацией основания Льюиса.

Октакарбонилы кобальта предложены в качестве катализаторов последовательных реакций Д-А, приводящих к синтезу полициклических енонов [13].

Наибольший интерес вызывает применение катализаторов на основе Ni и Co в реакциях Д-А с участием алифатических и алициклических 1,3-диенов. Так, в работе [14] показана реакция Д-А между ЦПД с 3-акрилоил-2-оказалидином, катализируемая аквакомплексом Ni (2+). Улучшенный Co-катализатор для гомореакций Д-А ациклических диенов-1,3 с алкинами использован в работе [15].

В работе [16] рассмотрена энантиоселективная реакция Д-А 1-метоксибута-1,3-диена с бутилглиооксилатом при катализе комплексом (salen) CoCl. Катализируемые Co (I) нейтральные реакции Д-А кислород-функционализированных ациклических 1,3-диенов с алкинами изучены в работе [17].

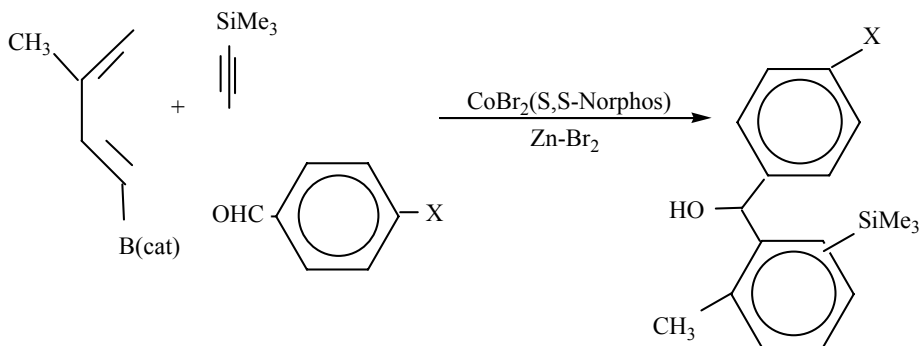
Оптически активный альдиминат Co (II) предложен в качестве катализатора для энантиоселективной реакции Д-А в работе [18].

Катализируемые Co (I) нейтральные реакции Д-А с алициклическими 1,3-диенами исследованы в работе [19], а в статье [20] использован эффективный Co-катализатор для нейтральной реакции Д-А ациклических 1,3-диенов с алкинами с внутренней тройной связью.

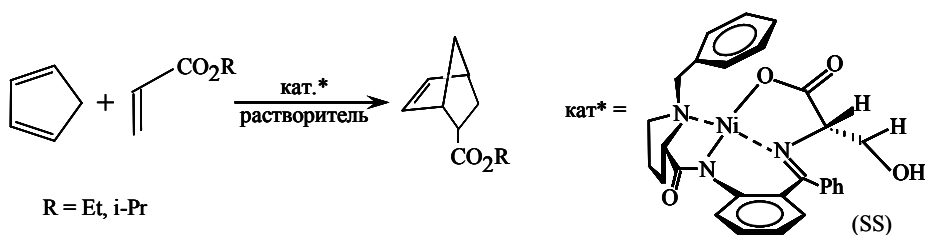
Асимметрические кобальткатализируемые реакции Д-А борфункционализированного 1,3-диена с алкинами и аллилборирование альдегидов рассмотрены в работе [21].

В одnoreакторном варианте образуются мультифункциональные соединения. В работе [22] исследованы реакции Дильса-Альдера с различными диенофилами, катализируемые кобальтом.

Нами осуществлен синтез норборненов на основе реакции акрилатов с циклопентадиеном в присутствии хирального Ni-содержащего катализатора по схеме.



(cat)-катехин



выход 55-84%, е.е. 71%

X = Cl, NO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, H

(SS – Norphos) – хиральный лиганд

Реакцию проводили при температуре 20-22°C в различных органических растворителях (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>) в течение 0.5 ч. С 83-88%-ным выходом получены эфиры норборненкарбоновой кислоты. Оптический выход составляет 30%.

Строение синтезированных соединений подтверждены данными ИК и ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии.

Оптический выход синтезированных соединений определяли путем сопоставления величины их экспериментально полученного удельного вращения с величинами максимального удельного вращения этих соединений по данным работ [23].

## 2. Соединения лантанидных металлов

Так, в работе (24) показаны катализируемые комплексами европия Eu(fod)<sub>3</sub> твердофазные (4+2)-циклоприсоединения и предложен эффективный гетеро-асимметрический процесс в условиях рециклинга катализатора. Новый комплекс церий (3)- R-BNP как катализатор типа сохра-

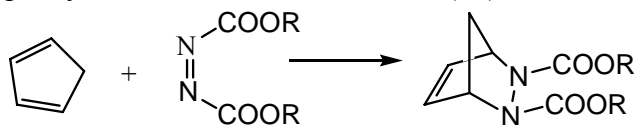
няемой хиральной кислоты Льюиса для энантиоселективной гетерореакции Дильса-Альдера. (25). В работе (26) изучены имино-Дильс-Альдер и иминоальдолные реакции, катализируемые диодидом самария. Твердофазная реакция аза-Дильса-Альдера, катализируемая трифторметансульфонатом иттербия (3) и последовательно удобное выделение аддукта рассмотрена в работе (27), а в работе (28) изучены катализируемые трихлоридом иттербия реакции Дильса-Альдера неактивированных диенов.

В работе (29) исследована катализируемая комплексом европия  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  тандемная перегруппировка дивинилалкоксиацетатов и реакция Дильса-Альдера.

Катализируемая хлоридом лантанида иминореакция Дильса-Альдера изучена в работе (30). Осуществлен одnoreакторный синтез пирано-(3,2-с)- и фууро-(3,2-с)-хинолинов.

В работе (31) показаны энантиоселективные реакции Дильса-Альдера, катализируемые хиральным 1,1-(2,2-бисациламино)бинафтил – иттербий комплексом.

Кислоты Льюиса  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  и  $\text{Nd}(\text{Otf})_3$  катализируют гетерореакцию Дильса-Альдера с участием циклопентадиена (32).



В работе (33) применены бифенолятные комплексы лантанидов с мостиковым углеродом в реакции Дильса-Альдера. Осуществлен их синтез и изучена каталитическая активность.

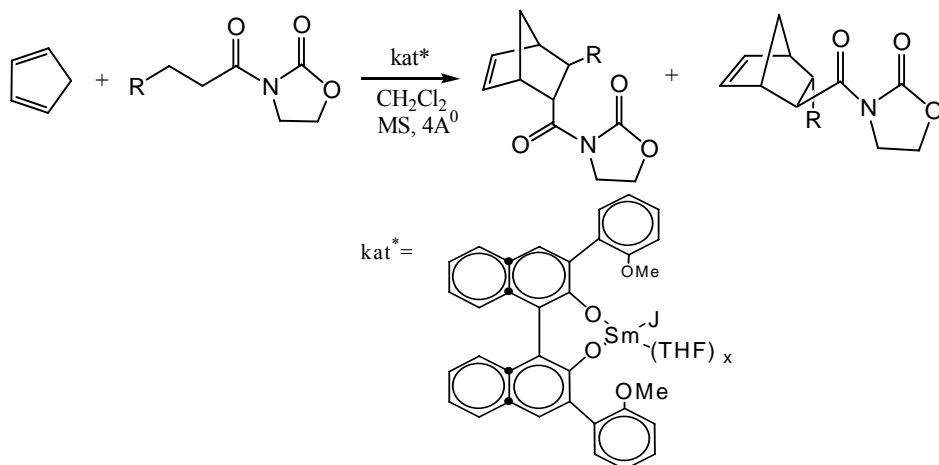
Эффективный одnoreакторный синтез производных тетрагидрохинолина через аза-Дильса-Альдера реакцию, индуцируемую церий-алюмонитрилом в водной среде осуществлен в работе (34).

Стереоселективное пинаколиновое сочетание хирального формилферроцена с использованием двухвалентного трифлата самария и получение нового хирального бисферроценилоксазолинового лиганда и его применение в асимметрических реакциях Дильса-Альдера рассмотрены в работе (35).

Пентаметилциклопентадиенил-иридиевый (3) комплекс с пиридиламиновыми лигандами использован в качестве катализаторов асимметрических реакций Дильса-Альдера в работе (36)

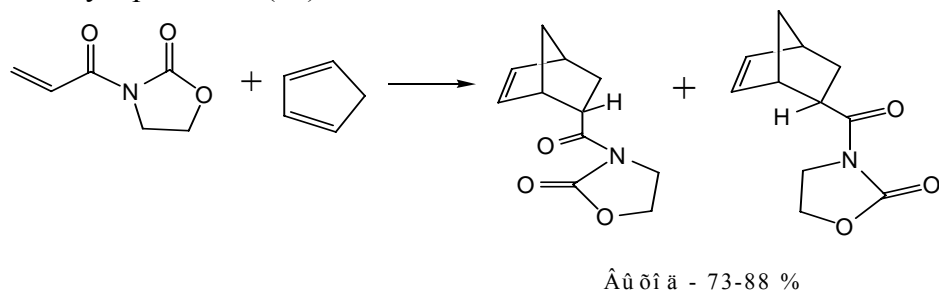
В работе (37) осуществлены энантиоселективные реакции Дильса-Альдера, катализируемые самарий-иоднафтоксидами.

Обращение индукции в энантиоселективных реакциях Дильса-Альдера между акрилоилоксазолидиноном и циклопентадиеном, катализируемых различными ионами лантанидов и лигандов  $\text{PYBOX}$  наблюдалось в работе (38).

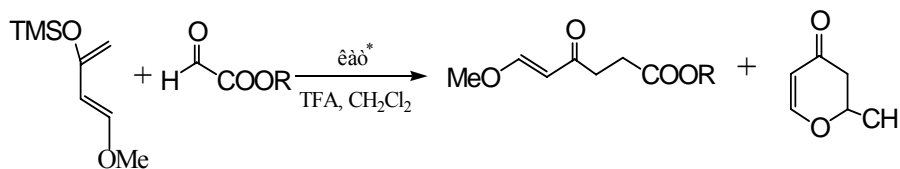


В работе (39) показан синергетический эффект заместителей бис(1,3-оксазолидин-2-ил) пиридинов и катионов лантаноидов в обращении асимметрической индукции в каталитической реакции Дильса-Альдера между 3-акрилоил-1,3-оксазолидин-2-оном и циклопентадиеном.

Изучено обращение индукции и энантиоселективности в реакции Дильса-Альдера между акрилоилоксазолидининонами и циклопентадиеном в присутствии 10 мол.% хирального лиганда (трифлата лантанида) и молекулярных сит (40).



В работе (41) исследована асимметрическая гетерореакция Дильса-Альдера глиоксилат-эфиров и диена Данишевского, катализируемая хиральными бис(оксазолин)-лантанидными комплексами.



R = i-Pr; H; Ph

$\tau = 12$ , урожай -38%, а.а. 29%



## ЛИТЕРАТУРА

1. Hitt G., Galbiati F. Cobalt (1)-catalysed neutral D-A reactions of nitrogenfunctionalized alkynes // *Synlett*. 2005, № 5, p. 829.
2. Hitt G., Luers S., Harms K. First total application of alkynylsulfides as dienophiles in Co (1)-catalysed D-A reactions // *J. Org. Chem.* 2004, v. 69, № 3, p. 624.
3. Partigon O., Tanaglia A., Bueno G. Influence of the temperature on the enantioselectivity of the cobalt catalysed homo-D-A reactions // *J. Mol. Catal. A*. 2003, 196, № 1-2, p. 157.
4. Hitt G., Smolko K. Co (1) catalysed neutral D-A reactions of boron containing dienes and dienophiles // *Abstr. XI International Conference on Boron Chemistry*. Moscow, 2002, p. 149.
5. Hitt G., Luers S. Alkynylsulfides as dienophiles in cobalt-catalysed D-A reactions // *J. Org. Chem.* 2003, № 12, p. 1784.
6. Hirouhi S., Akikazu K., Masashi M. Asymmetric D-A reactions catalysed by chiral Ni (2)-binaphthylidimine complexes // *Chem. Letter*. 2002, № 9, p. 900.
7. Kezuka S., Teuyoshi M., Natsuki O. Highly active 3-oxobutylideneaminatocobalt complex catalysts for an enantioselective hetero-D-A reaction // *Chem. Letter*. 2000, № 7, p.824.
8. Mc. Gilvra J., Rawal V. Carbon-substituted Co(3)-salens as effective catalysts for enantioselective D-A reactions // *Synlett*. 2004, № 13, p. 2440.
9. Reiner J., Hanock M. Optically active cationic cobalt (3) complexes as highly efficient catalysts // *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, № 13, p. 1526.
10. Li L., Wu Y, Xi L. Asymmetric D-A-hetero reaction of 1-alkyl-3-silyloxy-1,3-dienes with ethyl glyoxylate catalysed by a chiral salen-cobalt (2)-complexes // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. № 13, p. 2271.
11. Kun W., Koike K., Nikaito T. Cobalt (2)-catalysed intermolecular D-A reaction of piperine // *Org. Letter*. 2005, v. 7, № 14, p. 2833.
12. Iwahura I., Ikeno T., Yamada T. A DFT study on hetero-D-A reactions catalysed by cobalt complexes // *Chem. Int. Es.* 2005, 44, № 17, p. 2524.
13. Young C., Song L., Park H. Seguential D-A cobalt-octacarbonyl catalysed reactions // *Synlett*. 2007, № 12, p. 1857.
14. Kanemaso S., Adachi K., Hidetoshi V. Bis-oxazoline chiral ligands bearing 4-diphenylmethyl shielding substituents in D-A reactions // *Bull. Chem. Soc. Jap.* 2000, v. 73, № 3, p. 681.
15. Hitt G., Mesnil F. Cobalt-catalysed D-A reactions // *Org. Lett.* 2000, v. 41, № 35, p. 6757.
16. Kwiatkowski P., Asztemborska M., Jurczak J. Enantioselective D-A reaction of 1-methoxybuta-1,3-diene with n-butyl glyoxylate catalysed by the Co-salen complexes // *Tetrahedron Assymetry*. 2004, v. 15, № 20, p. 3189-3191.
17. Hitt G. // Cobalt (1)-catalysed neutral D-A reactions of oxygen-functionalized acyclic 1,3-dienes with alkynes // *Synlett*. 2002, № 7, p. 1081.
18. Yamada T., Kezuka S., Taketo I. Optically active aldiminato cobalt (2) complex catalyst for enantioselective hetero-D-A reaction // *J. Org. Chem.* 2000, v. 52, № 3, p. 1041.
19. Hitt G., Smolko K. Cobalt (1) catalysed neutral D-A reactions of 1,3-diynes with acyclic 1,3-dienes // *Org. Lett.* 2002, №5, p. 686.
20. Hitt G., Korn T. An efficient cobalt catalyst for the neutral D-A reaction of acyclic 1,3-dienes with internal alkynes // *Org. Lett.* 2001, № 15, p. 2783.
21. Hitt G., Wilfried H., Harms K. // Asymmetric cobalt-catalysed D-A reactions of a boron-functionalized 1,3-diene with alkynes // *Org. Lett.* 2006, v. 8, № 15, p. 3287.
22. Berson J.A., Walia J.S., Remanick A. // Enantioselective catalysis in fine chemical production // *J. Am. Chem. Sos.* 1961, v. 83.
23. Мамедов Э.Г. Асимметрическая реакция Д-А 1,3-бутадиенов // *ЖОрХ* , 2007, т. 45, в 11, с. 1246.

24. Dujardin G., Leconte S., Coutable L. Solid fase (4+2)-cycloaddition catalysed by Eu(fod)<sub>3</sub> // *Tetrahedron Lett.*, 2001, v. 42, 50, p. 8849.
25. Tetsuji H., Sakaguchi T., Furono H., Masoaki O. // Novel cerium (3)-R-BNP-complex as a storable chiral Lewis acid catalyst // *Chem.Lett.*, 2003, v. 32, № 7, p. 608.
26. Collin J., Jaber N., Lannou M. Imino-D-A-reactions catalysed by samarium dioxide // *Tetrahedron Lett.*, 2001, v 42, № 42, p. 7405.
27. Zhang W., Wenhua X., Jianwen F., Peng W. Ytterbium (3)-trifluoromethane sulfonate catalysed phase aza-D-A reaction // *Tetrahedron Lett.*, 1999, v. 40, № 45, p. 7929.
28. Xinggao F., Warner B., Watkin J. Ytterbium trichloride catalysed D-A reactions of unactivated dienes // *Synth. Commun.*, 2000, v. 30, № 15, p. 2669.
29. Dai W., Wing M., Ankin W. Eu(fod)<sub>3</sub> catalysed tandem regioselective teattangement of divinyl alkoxyacetates and –D-A reactions // *Tetrahedron Lett.*, 2000, v. 41, № 36, p. 7101.
30. Yun M., Changtao Q., Meihua X. Lanthanide chloride catalysed imino-D-A reaction // *J. Org.Chem.*, 1999, v. 64, № 17, p. 64621.
31. Atsuki N., Yamanaka M., Nakagasa M. Enantioselective D-A reactions catalysed by chiral 1,1-(2,2-bisacylamins)-binaphthalene ytterbium complex // *Tetrahedron Lett.*, 1998, v. 40, № 8, p. 1555
32. Aburel P., Zhuang W., Hazell R. Catalytic and enantioselective aza-ene and hetero-D-A reactions of alkenes and dienes // *Org. and Biomol. Chem.*, 2005, v 3, № 12, p. 2344.
33. Xiaoping X., Mengtao M., Yingming Y. Carbon bridged biphenolate lanthanide complexes synthesis and their catalytic activity for the D-A reaction // *J.Mol.Struct.*, 2005, v.743, № 1-3, p. 163.
34. Perumal P., Savitha G. An efficient one-pot synthesis of tetrahydroquinoline derivatives via on aza-D-A reaction mediated by CAN // *Tetrahedron Lett.*, 2006, v. 47, №21, p. 3589.
35. Fukurawa S., Yahara Y., Komiyama A. Stereoselective pinacol coupling of chiral formylferrocene using divalent samarium triflate // *Org.Lett.*, 2005, v. 7, № 26, p. 342.
36. Carmona D., Pilar M., Viguri F. Pentamethylcyclopentadienyl-indium (3) complex with pyridylamino ligands // *Tetrahedron*, 2007, №19, p. 1911.
37. Giuseppone D., Santos I., Collin J. Enantioselective D-A reactions catalysed by samarium idonaphthoxides // *Tetrahedron Lett.*, 2000, v. 41, № 5, p. 639.
38. Desimoni G., Faila G., Guola M. Different lanthanide ions and the PYBOX substituent induce the revers of the sense induction in the enantioselective D-A reaction // *J. Org.Chem.*, 2003, v. 68, № 20, p. 7862
39. Giovanni D., Giuseppe F., Matilde G., Laurenti A. Synergetic effect of PYBOX substituent and lanthanide cations in reversing the asymmetric induction in the catalysed D-A reaction // *Eur.J.Org.Chem.*, 2004, №14, p. 3057.
40. Masushige Y., Kazahiro I., Yuko H. The influence of ligand side chain on the enantioselectivity of Lewis acid catalysed D-A reaction // *Chem. And Pharm. Bull.*, 2002, v. 50, №9, p. 1255.
41. Qian C., Wang L. Asymmetric hetero-D-A reaction of glyoxilate esters and Danishefskys diene catalysed by a chiral bis(oxazolidine)-lanthanide complexes // *Tetrahedron Lett.*, 2000, v. 41, № 13, p. 2203.
42. Evans D., Wu J. Enantioselective D-A reactions of guinolines catalysed by lanthanide metals // *J.Org.Chem.*, 2001, v. 66, № 24, p. 2059.
43. Tsutami I., Masomitsu O., Miyamoto T. Catalysed D-A reactions of alkylidene with Danishefskys diene on lanthanide salts // *J.Org.Chem.*, 2001, v. 66, № 24, p. 2064.

## (4+2) – TSİKLOBİRLƏŞMƏ REAKSİYALARINDA METAL KOMPLEKSLƏRİN İSTİFADƏSİ

A.H.HƏSƏNOV, N.D.SADIXOVA, Z.İ.İSMAYILOV, İ.M.ƏHMƏDOV,  
E.H.MƏMMƏDBƏYLİ, İ.M.MƏMMƏDOVA, G.C.HƏSƏNOVA

### XÜLASƏ

Yeni dien sintez reaksiyalarında metal komplekslərin istifadəsi barədə elmi ədəbiyyatının icmalı həyata keçirilmişdir, eləcə də tədqiqatlarımızın nəticələri göstərilmişdir. Katalizatorların və digər müxtəlif parametrlərin reaksiyalarının stereo- və enantiosektivliyinə təsiri öyrənilmişdir.

**Açar sözlər:** dien sintezi, xiral katalizatorlar, Diels-Alder reaksiyasında metal kompleksləri.

### METAL COMPLEXES AS CATALYSTS IN (4+2)-CYCLOADDITION

A.H.HASANOV, N.D.SADIKHOVA, Z.I.ISMAYILOV, I.M.AHMADOV,  
E.G.MAMMADBAILI, I.M.MAMMADOVA, G.J.HASANOVA

### SUMMARY

The analysis of scientific publications about the usage of metal complexes in diene synthesis has been described. The influence of catalysts and the reaction of other different parameters on stereo- and enantioselectivity of synthesized adducts has been studied.

**Key words:** diene synthesis, chiral catalysts, metal complexes in Diels-Alder reactions.

Поступила в редакцию: 10.05.2011 г.

Подписано к печати: 27.07.2011 г.