

УДК 547.571.3 + 547.571.11.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ В РЕАКЦИИ (4+2)-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

А.Г.ГАСАНОВ^{**}, Н.Д.САДЫХОВА^{*}, З.И.ИСМАИЛОВ^{*},
И.М.АХМЕДОВ^{**}, Э.Г.МАМЕДБЕЙЛИ^{**}, И.М.МАМЕДОВА^{**}

**Бакинский Государственный Университет*

***Институт Нефтехимических процессов НАНА*

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 платины и палладия

Так, в работе [1] предложен новый и эффективный хиральный палладий-фосфиноксазолиновый катализатор для энантиоселективной реакции (Д-А). Палладий-катализируемая асимметрическая диеновая конденсация функционализированных силанов и дисилоксанов изучена в работе [2].

В статье [3] рассмотрен асимметрический синтез жесткого фосфинового лиганда, содержащего два фосфорных и четыре углеродных стереогенных центров, на основе реакции Д-А, промотируемой хиральным Pd-комплексом.

Исследован катализ реакции внутримолекулярного [4+2]-циклоприсоединения комплексами палладия [4].

В работе [5] показана асимметрическая реакция гетеро Дильса-Альдера, катализируемая хиральными катионными комплексами Pd (II).

Первая гетеро-реакция Д-А с индолохинолином в присутствии во-

дорода и палладия исследована в работе [6].

Использованы хиральные фосфинооксазолидиновые лиганды на полимерной подложке для палладий-катализируемой диеновой конденсации [7].

В работе [8] предложены высокоэффективные асимметрические гетеро-реакции Дильса-Альдера карбонильных соединений, катализируемые кислотами Льюиса комплексами платины с конформационно гибкими дифосфинами типа NUPHOS.

Комплексы платины (II) с льюисовскими кислотными центрами в качестве катализаторов гетеро-реакции Д-А применены в работе [9].

В работе [10] наблюдали заметное увеличение энантиоселективности в реакциях Дильса-Альдера, катализируемых платина-дифосфиновыми комплексами в ионных жидкостях.

Термодинамические и кинетические соотношения между комплексами кислота Льюиса–основания Льюиса, связанные с реакцией Д-А, катализируемой $Pt_2Pt(otf)_2$ изучены в работе [11].

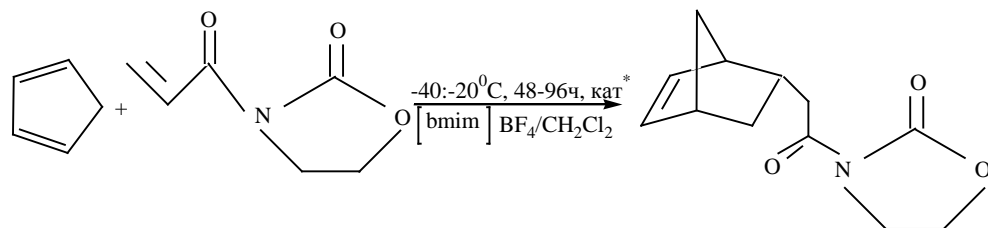
Кислоты Льюиса $(dppe)Pt(otf)_2$ и $(R-BINAP)Pt(otf)_2$ катализируют реакцию Д-А по различным направлениям [12].

В статье [13] показана промотируемая $PtCl_2$ реакция [4+2]-циклоприсоединения.

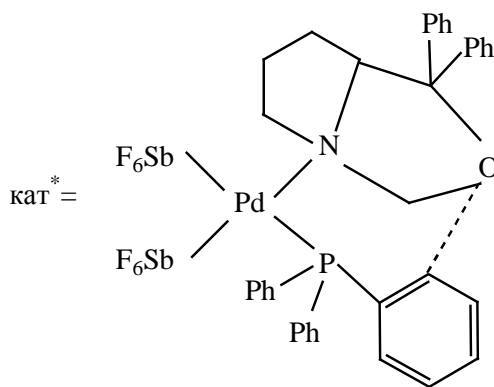
Эффективная методика синтеза хиральных изохиимнуклидинов на основе реакции энантиоселективной Дильса-Альдера 1,2-дигидропиридинов с использованием хирального катионного Pd-фосфинооксазолидинового катализатора предложена в работе [14].

Катализируемое Pd формальное [4+2]-циклоприсоединение о-ксилиленов к олефинам показано в работе [15].

В работе [16] показано повторное использование хиральных катионных Pd-фосфинооксазолидиновых катализаторов в ионных жидкостях. Изучены высоко эффективные каталитические асимметрические реакции Дильса-Альдера с участием циклопентадиена.

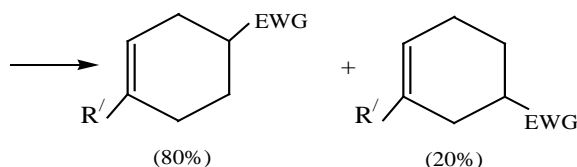
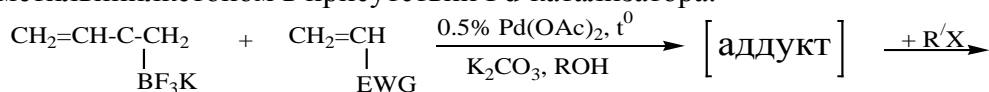


(выход 89-99%
ee 88-89%)

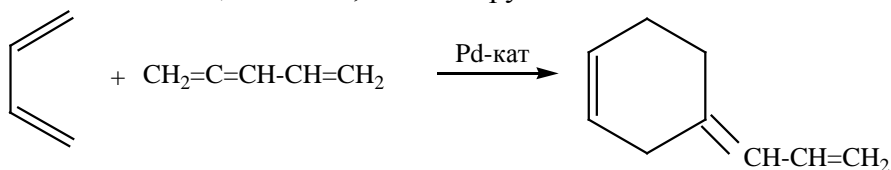


Катализатор используют до 8 раз без уменьшения выхода и энантиоселективности полученного аддукта.

В работе [17] рассмотрено получение 2-BF₃-замещенных 1,3-диенов и их реакции Дильса-Альдера, катализируемая палладиевым катализатором. Показано, что BF₃-замещенные бутадиены с калием или тетрабутиламмонием получают в граммовых количествах из хлоропрена. Сообщают о реакции Дильса-Альдера этих диенов с этилакрилатами и метилвинилкетонем в присутствии Pd-катализатора.



В работе [18] изучено асимметрическое [4+2]-циклоприсоединение винилаллена к 1,3-диенам, катализируемое палладием.



2. Соединения титана и циркония

Так, в работе [19] показан синтез оптически активных ненасыщенных спиртов, диолов, полипропианатов в присутствии хиральных титансодержащих комплексов и описано их использование в синтезе биологически активных соединений. В работе [20] изучена каталитическая энантиоселективная гетеро-реакция Д-А с новым хиральным бис-титан (IV)-овым катализатором.

Хиральные продукты гетеро-реакции Д-А при энантиоселективном

катализе с цирконием рассмотрены в работе [21]. Показаны возможности, ограничения и применение для простого синтеза биологически активных (+)-претактона С и (+)-9-деоксигониопипирона.

Асимметрические реакции Д-А 1-фенилсульфонил-3-пентен-2-она с нециклическим диеном, катализированные хиральным реагентом титана изучены в работе [22].

Исследованы каталитические асимметрические транс-селективные гетеро-реакции Д-А, использующие хиральный циркониевый комплекс [23].

Стабильные на воздухе, долго хранящиеся и высоко эффективные Zr- катализаторы для реакций аза-Д-А и гетеро-Д-А использованы в работе [24].

Изучена асимметрическая реакция Д-А, промотируемая комплексами Ti (IV), включающими C₂-симметричный тридентантный лиганд.

Нанесенные на полимер Ti-формы как катализаторы реакций Д-А показаны в работе [25].

В работе [26] осуществлен эффективный синтез пирано- и фуранохинолинов на основе иминореакции Д-А, катализируемой ZrCl₄.

Переключение энантиолицевой селективности с использованием сконструированных хиральных лигандов в асимметрических реакциях аза-Д-А, катализируемых цирконием рассмотрено в статье [27].

В работе [28] изучены TADDOL-TiCl₂-катализируемые реакции Д-А. Показано неожиданное влияние заместителей во втором положении диоксолонного цикла на стереоселективность процесса.

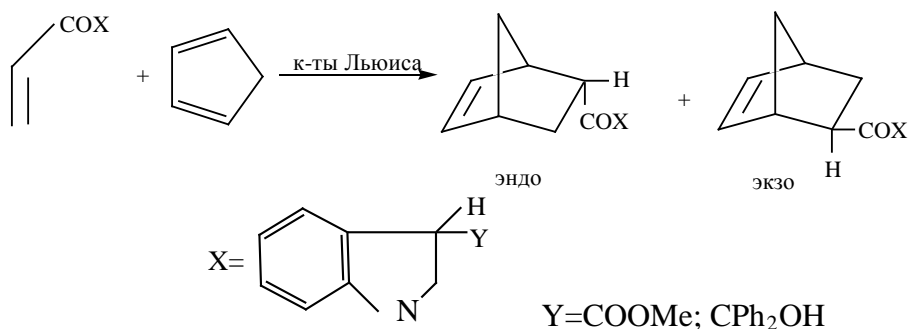
Реакция асимметрического 1,3-биполярного циклоприсоединения между нитронами и акролеином в присутствии бис-Ti-катализатора как хиральной кислоты Льюиса исследована в статье [29]. Сборные дендримерные Ti-катализаторы для энантиомерно селективной гетеро-реакции Д-А альдегидов с диеном Данишевского применены в работе [30].

Осуществлены каталитические асимметрические аза-Д-А реакции гидразонов с использованием хирального Zr-катализатора [31].

Сохраняемый порошкообразный хиральный Zr-комплекс для асимметрической гетеро-Д-А реакции использован в работе [32].

Наибольший интерес вызывает использование Ti и Zr-катализаторов в реакциях Д-А с участием алифатических и алициклических 1,3-диенов C₄-C₅ ряда.

Так, в работе [33] показана асимметрическая Д-А реакция между новыми хиральными акриламидами и циклопентадиеном (ЦПД) в присутствии Ti и Zr-катализаторов. Установлено, что стерео- и региоселективность реакции сильно зависит от природы катализаторов-Льюиса.



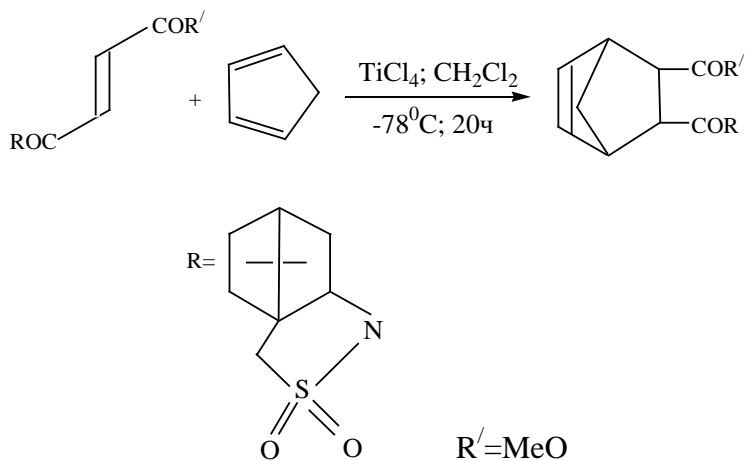
Полученные результаты представлены в таблице.

Таблица

Влияние условий реакций на выход и стереоселективность

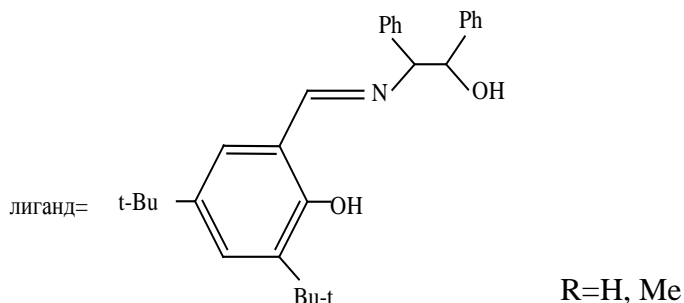
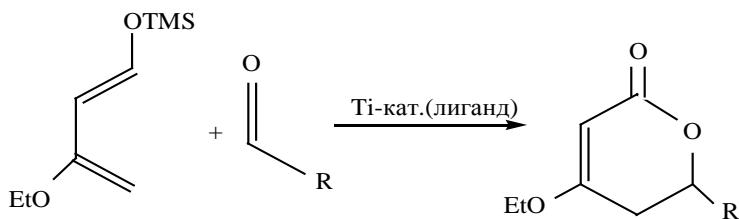
Катализатор	T, °C	Время, ч	Выход, %	Эндо/экзо	Конфигурация
TiCl ₄	0	10	92	65:35	R
Ti(O-i-Pr) ₄	25	12	87	72:28	R
ZrCl ₄	-40	5	93	99:1	R

Стереоселективность TiCl₄-катализируемого [4+2]-циклоприсоединения ЦПД к (2R)борнан-10,2-сультампроизводным моноэфиров фумаровой кислоты изучена в работе [34].

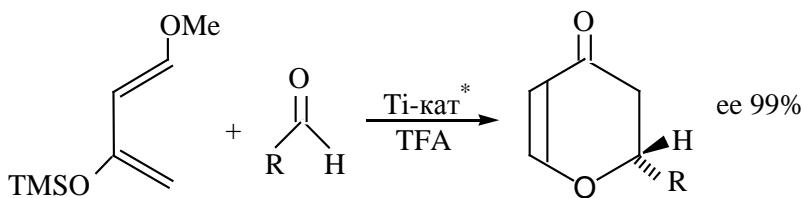


В работе [35] исследованы различные микро- и мезопористые материалы в качестве катализаторов реакции Д-А между ЦПД и п-бензохиноном, допированных соединениями кремния.

Изучена высоко энантиоселективная гетеро-Д-А реакция диена Брассарда с ароматическими альдегидами в присутствии Ti-катализатора, приводимая к синтезу хиральных σ-лактонов с высокой энантиоселективностью [36].

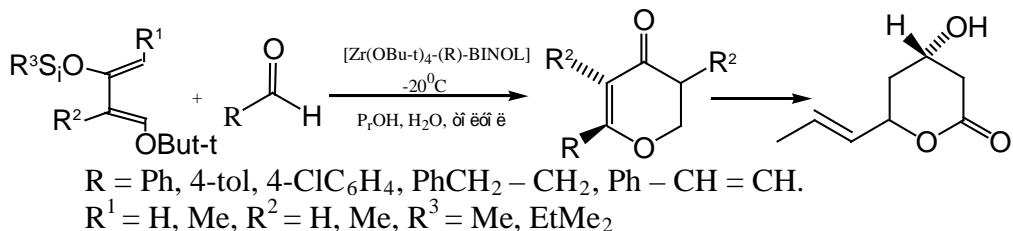


Высоко эффективный энантиоселективный синтез оптически активных дигидропиранов с участием хиральных комплексов Ti (IV) – (5,5',6,6',7,7',8,8'-октогидро-1,1'-бис-2-нафтола) осуществлен в работе [37].



Высоко энантиоселективная гетеро-реакция Д-А между транс-1-метокси-2-метил-3-триметилсилоксибутадиеном-1,3 и альдегидами, катализируемая комплексом (R)-BINOL-Ti(+4) показана в работе [38].

Изучена реакция альдегидов с диенами Данишевского, приводящая к образованию пиранонов с высоким выходом и высокой транс-селективностью и энантиоселективностью в присутствии хирального Zr-комплекса. Реакцию использовали для синтеза (+) прелактона С.



ЖИТЕПАТЫПА

1. McAlonan N., Murphy J., Reynolds K. Palladium-catalysed asymmetric diene cyclization employing functionalized silanes and tisonaxes // *J. Org. Chem.* 2001, v.66, № 23, p. 7639.
2. Leung P., Selvaratnom S., Cheng C. Asymmetric synthesis of a rigid diphosphine ligand containing two phosphorus and four carbon stereogenic centers // *Chem. Commun.* 1997, № 8, p. 751.
3. Kumar K., Jally R. Catalysis of intramolecular (4+2)-cycloaddition reaction by palladium complexes *Tetrahedron Lett.* 1998, v.39, № 19, p. 3047.
4. Shuichi O., Terada E., Ohuchi K. Asymmetric hetero-D-A reaction catalysed by chiral cationic palladium complexes // *J. Org. Chem.* 1999, v.64, № 23, p. 8660.
5. Gentili J., Barret R. First hetero-D-A reaction with indoliguinoline in the presence of hydrogen and palladium // *Tetrahedron Lett.* 2005, v.46, № 10, p. 1639.
6. Hiroto N., Takahashi K., Fujita R. Polymer-supported chiral phosphinoxazolidine ligands for palladium catalysed asymmetric D-A reactions // *Tetrahedron: Asymmetry.* 2005, v.16, № 12, p. 2133.
7. Knidht J., Hartacre C., Lon H. Highly efficient asymmetric hetero-D-A reactions of carbonyl compounds catalysed by lewis acid platinum complexes // *Organometallics.* 2004, v.23, № 26, p. 6127.
8. Cendron A., Strukul G Lewis acid platinum complexes as catalysts for the hetero-D-A reactions // *J. Mol. Catal. A.* 2003, № 16, p. 204.
9. Doherty S., Gootrich P., Hartoacre C. Market enantioselectivity enhancements for the D-A reaction in ionic liquids catalysed by platinum diphosphine complexes // *Green Chem.* 2004, v.6, № 1, p.63.
10. Brunken N., White P., Gagne M. Thermodynamic and kinetic relationships between Lewis acid complexes relevant to the Pt-catalysed D-A reaction // *Organometallics.* 2002, v.21, № 8, p. 1565.
11. Brunkon N., Gegne M. (Dppe)Pt(otf)₂ Lewis acid catalysis the D-A reaction by different mechanisms // *Organometallics.* 2002, v.21, № 8, p. 1576.
12. Hours A., Snyder J. PtCl₂-promoted (4+2)-cycloaddition reaction // *Tetrahedron Lett.* 2006, v.47, № 5, p. 675.
13. Hiroto N., Netsumi T., Takahashy K. An efficient synthetic methodology of chiral isoguinolidines by the enantioselective D-A reaction of 1,2-dihydropyridines using chiral cationic palladium phosphinoxazolidine catalyst // *Tetrahedron.* 2006, № 47, p. 10879.
14. Huwano R., Shige T Palladium catalysed formal (4+2)-cycloaddition of 2-silylenes with olefins // *J. Amer. Chem. Soc.* 2007, v.129, №3, p.3802.
15. Takahashy K., Hiroto N., Fujita R. Reuse of chiral cationic Pd-phosphinoxazolidine catalytic asymmetric D-A reaction // *Chem. Commun.* 2007, № 3, p. 263.
16. Subhasis D., Welker M. Preparation of 2-BF₃ -substituted 1,3-dienes and their D-A reaction // *Org. Lett.* 2005, v.7, № 12, p. 2481.
17. Murakami M., Minamida R., Kenichiro I Palladium catalysed asymmetric D-A reactions of vinylidene with 1,3-diene // *Chem. Commun.* 2000, № 23, p. 2293
18. Cossy J. Chiral titanium complexes in synthesis of optically active unsaturated alcohols // *Synlett.* 2002, № 10, p.1595.
19. Satoshi K. Catalytic enantioselective hetero-D-A reaction with novel chiral bis-titanium catalyst // *Synlett.* 2002, № 6, p.931.
20. Yamashita Y., Susumi S., Haruro I. Chiral hetero-D-A products by enantioselective and diastereoselective zirconium catalysis // *J. Amer. Chem. Soc.* 2003, v.125, № 13, p. 3793.
21. Li S., Wer P. Asymmetric D-A reactions of 1-phenylsulfonyl-3-pentene-2-one with acyclic diene catalysed by chiral titanium reagent // *Chin. J. Org. Chem.* 2002, v.22, № 11, p.922.
22. Susumi S., Yamashita Y., Ishitani H. Catalytic asymmetric hetero-D-A reactions using a chiral zirconium complex // *Org. Lett.* 2002, v.4, № 16, p. 2548.

23. Koboyashi S., Masaharu U., Susumi S. Air-stable, storable and highly efficient chiral zirconium catalyst // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 2004, v.101, № 15, p. 5476.
24. Manickam G., Sutararajan G. Asymmetric D-A reactions promoted by a Ti (4) complex // Tetrahedron: Asymmetry. 1999, v.10, № 24, p.2913.
25. Altava B., Burguete M., Fraile J. Polymer supported Al and Ti species as catalysts for D-A reactions // Surface Sci. and Catal. 1997, v.108, p.509.
26. Mahesh M., Reddy C., Srivinas K. Asymmetric D-A reactions in the presence of Ti-complexes // Synlett. 2002, № 8, p.1241.
27. Kobayashi S., Komiyama S., Ishitani H. A switch of enantiofacial selectivities using designed similar ligands in zirconium-catalysed asymmetric aza-D-A reactions // J. Org. Chem. 1999, v.64, № 12, p.9220.
28. Altava B., Burguete M., Garsia J. TADDOL-TiCl₂ catalysed D-A reactions // Tetrahedron: Asymmetry. 1997, v.8, № 15, p.2561.
29. Kono T., Hashimoto T., Maruoka K. Asymmetric 1,3-dipolar cycloaddition reaction of nitrones and acrolein with a bis-titanium catalyst // J. Amer. Chem. Soc. 2005, v.127, № 34, p. 11926.
30. Baoming J., Juan Y., Kuiling D. Assembled dendritic titanium catalysts for enantioselective retro-D-A reaction of aldehydes // Chem. Eur. J. 2003, № 24, p. 5989.
31. Yasuhiro Y., Yumiko M., Kobayashi S. Catalytic asymmetric aza-D-A reactions of hydrazines using a chiral zirconium catalyst // Tetrahedron Lett. 2005, v.46, № 11, p. 1803.
32. Kazuloka S., Masehuro U., Kobayashi S. Storable powdered chiral zirconium complex for asymmetric aldol and hetero-D-A reactions // Org. and Biomol. Chem. 2007, v.5, № 9, p. 1347.
33. Park H., Sung K., Mir S. A Lewis acid dependent asymmetric D-A process in the cyclization of new chiral acrylamides with dienes // Chem. Commun. 1997, № 11, p. 963.
34. Achmataoick M., Chapius C., Prepecki P. Stereoselectivity in the TiCl₄ catalysed D-A reaction of fumaric acid monoesters // Helv. Chim. Acta. 1999. v. 82, № 2, p. 182.
35. Games V., Cantin A., Corma A. Use of different microporous and mesoporous materials as catalyst in the D-A reactions // J. Mol. Catal. A. 2005, v. 240, № 1-2, p.16.
36. Qian F., Liti L., Jie L. Highly enantioselective hetero-D-A reaction of diene Brassard with aromatic aldehydes // Org. Lett. 2004, v. 6, № 13, p. 2185.
37. Wang B., Xin C., Liu H. Highly efficient enantioselective synthesis of optically active dihydropyrones by chiral titanium (4)-binaphthyl complexes // Chem. Commun. 2000, № 17, p. 1605.
38. Gao B., Zhengyan F., Zhipeng Y. Highly enantioselective hetero-D-A reaction between trans-1-methoxy -2-methyl-3-trimethylsiloxybuta-1,3-diene catalysed by BINOL-Ti (4) complex // Tetrahedron. 2005, v.61, № 24, p.5822.

(4+2) – TSİKLOBİRLƏŞMƏ REAKSİYALARDA KATALİTİK METAL KOMPLEKSLƏRİ

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

XÜLASƏ

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

Açar sözlər: dien sintezi, xiral katalizatorlar, katalitik komplekslər asimmetrik Dils-Alder reaksiyalarda

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

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

SUMMARY

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

Key words: diene synthesis, chiral catalysts, catalytic complexes in asymmetric Diels-Alder reaction

Поступила в редакцию: 28.10.2011 г.

Подписано к печати: 09.01.2012 г.