

**БИС-ОКСАЗОЛИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ В КАЧЕСТВЕ
КАТАЛИЗАТОРОВ И ДИЕНОФИЛОВ В РЕАКЦИИ
(4+2)-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ**

**З.И.ИСМАИЛОВ, Н.Д.САДЫХОВА, М.М.МАМЕДОВ,
М.М.ГУРБАНОВА, И.Г.АЮБОВ, И.М.МАМЕДОВА**

Бакинский Государственный Университет
ismayilov51@mail.ru

Представлен широкий литературный обзор научных работ по применению бис(оксазолин)овых комплексов в качестве катализаторов и диенофилов в реакции диенового синтеза, осуществленных в последние годы. Показано влияние этих комплексов на стерео- и энантиоселективность реакций.

Среди многочисленных каталитических систем и диенофилов, используемых в диеновом синтезе, широкое применение находят бис-оксазолиновые комплексы. В настоящей статье представлен обзор научных работ, посвященных применению бис-оксазолиновых комплексов в диеновом синтезе, осуществленных в последние годы.

В работе (1) описан синтез, гибкость и применение в качестве асимметрических катализаторов реакция Дильса-Альдера пентаметилцикло-пентадиенильных комплексов родия и иридия с бисоксазолинами, а в работе (2) исследованы комплексы циклопентадиенил-рутения с пиридилоксазолинами.

Новый и эффективный хиральный палладий-фосфиноксазолиновый катализатор для энантиоселективной реакции Дильса-Альдера предложен в работе (3).

Катализируемые кислотами Льюиса реакции Дильса-Альдера с использованием сульфоксидных лигандов на основе хиральных производных 2-(арилсульфинилметил)-1,3-оксазолина рассмотрены в работе (4).

В работе (5) изучены катионные медь (2)-оксазолин-сульфоксидные катализаторы и их применение в асимметрических реакциях Д-А. Исследован энантиоселективный катализ реакций Д-А с применением гетерогенных хиральных бис-оксазолиновых катализаторов (6), а в работе (7) рассмотрены новые хиральные сульфонилрующие лиганды и двойное ускорение хиральностью сульфоксидов и оксазолинов в каталитических асимметрических реакциях Д-А.

В статье (8) описаны бис(оксазолин)- и бис(оксазолинил)-пиридиновые комплексы меди как энантиоселективные катализаторы реакций Д-А.

Десимони и сотр. (9) наблюдали хиральное усиление в реакциях Д-А, катализируемых хиральными комплексами бис(оксазолина) и двухвалентного цинка.

Энантиоселективный синтез дигидропиранов катализом гетеро-реакций Д-А бис(оксазолин)овыми комплексами меди (2) исследован в работе (10).

В работе (11) изучено обращение энантиоселективности в гетеро-реакции Д-А, катализируемой комплексами меди (2) и трет-бутилзамещенных в сравнении с фенилзамещенными производными бис(оксазолина).

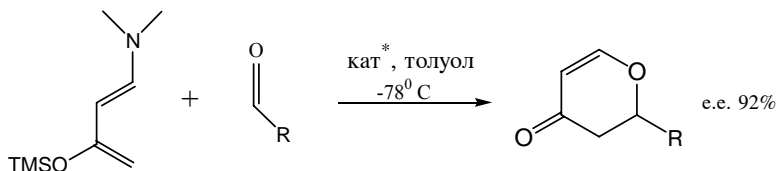
Энантиоселективные каталитические реакции Д-А этил-2-бензоилакрилата с хиральными бис(оксазолин)- и моно(оксазолин)овыми комплексами магния рассмотрены в работе (12), а в работе (13) предложены фосфиноксазолиновые комплексы меди (2) как хиральные катализаторы энантиоселективных реакций Д-А.

Хиральные бис(оксазолин)-медные комплексы как каталитические кислоты Льюиса для энантиоселективной реакции Д-А использованы в работе (14).

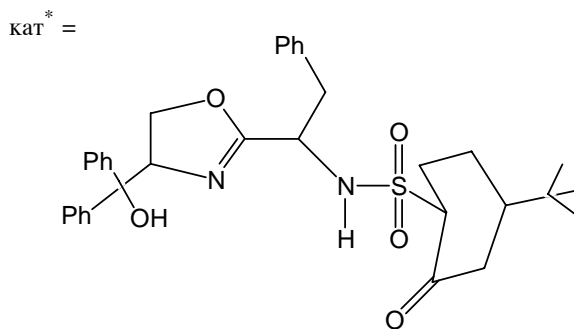
Предложен 4-нафтилзамещенный бис(оксазолин) в качестве нового, легко возвращаемого и эффективного хирального лиганда в асимметрическом катализе реакции Д-А (15).

В работе (16) предложены хиральные фосфиноксазолиновые лиганды на полимерной подложке для палладий-катализируемых реакций Д-А.

Построение водород-связывающих катализаторов на основе



модульного оксазолинового темплата и применение к энантиоселективной гетеро-реакции Д-А описано в работе (17).



В работе [18] использованы хиральные медные комплексы, полученные из трифлата меди (2) и хиральных бис(оксазолиновых) лигандов в качестве катализаторов реакции Д-А.

Легкая и быстрая иммобилизация медь (2)-бис(оксазолин)овых катализаторов на кремнеземе, а также применение к реакциям Д-А, рециклинг и неожиданное влияние на энантиоселективность описаны в работе [19].

Стереоселективное пинаколиновое сочетание хирального формилферроцена с использованием двухвалентного самарий-трифлата, получение нового хирального оксиферроценилоксазолинового лиганда и его применение в асимметрических реакциях Д-А показаны в работе [20].

Описано получение нового бис(оксазолин)ового лиганда, имеющего нековалентное позиционное взаимодействие и применение в высоко асимметрической реакции Д-А(21).

В работе [22] предложены хиральные комплексы фосфиноксазолинуридий(2) и осмий(2) как катализаторы реакций Д-А

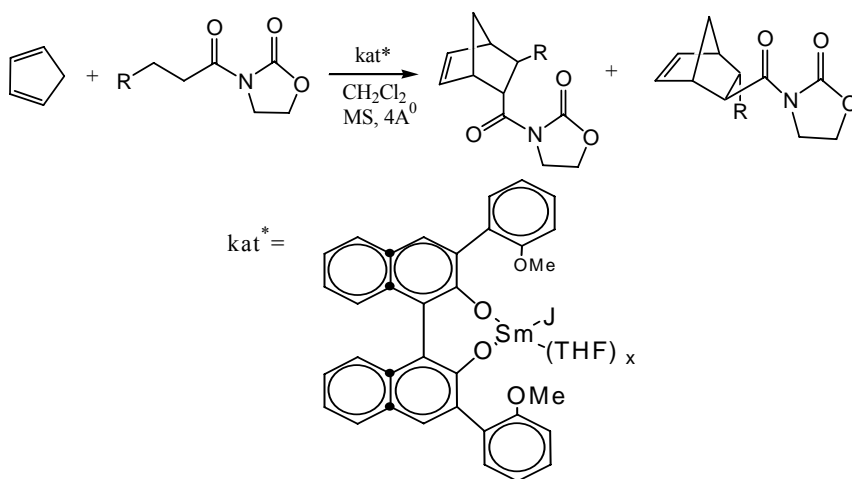
Осуществлен диастереоселективный синтез, изучена конфигурационная стабильность и применение пентаметилциклопентадиенильных комплексов родия с салицилоксазолинами в качестве асимметрических катализаторов реакций Д-А [23].

В работе [24] показана эффективная методика синтеза хиральных изохиноклидинов на основе энантиоселективной реакции Д-А 1,2-дигидропиридинов с использованием хирального катионного палладий-фосфиноксазолинового катализатора.

Изучены асимметрические реакции Д-А на бис(оксазолиновых) катализаторах на носителе [25].

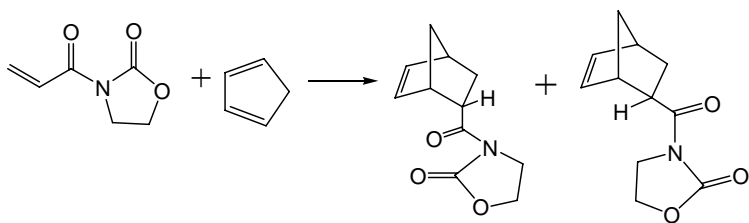
Бис(оксазолин)овые лиганды нашли широкое применение в качестве каталитических систем для реакций (4+2)-циклоприсоединения на основе алифатических и алициклических 1,3-пентадиенов.

Так, в работе (26) изучены энантиоселективные реакции Д-А, катализируемые самарий иодонафтоксидами.



В работе (27) показана реакция Д-А между ЦПД и 3-акрилоил-2-оксазолидиноном, катализируемая аква-комплексом никеля(2).

Изучено обращение индукции и энантиоселективности в реакции Д-А между акрилоилоксазолидиноном и ЦПД в присутствии 10 мол.% хирального лиганда (трифлата лантанида) и молекулярных сит(28)

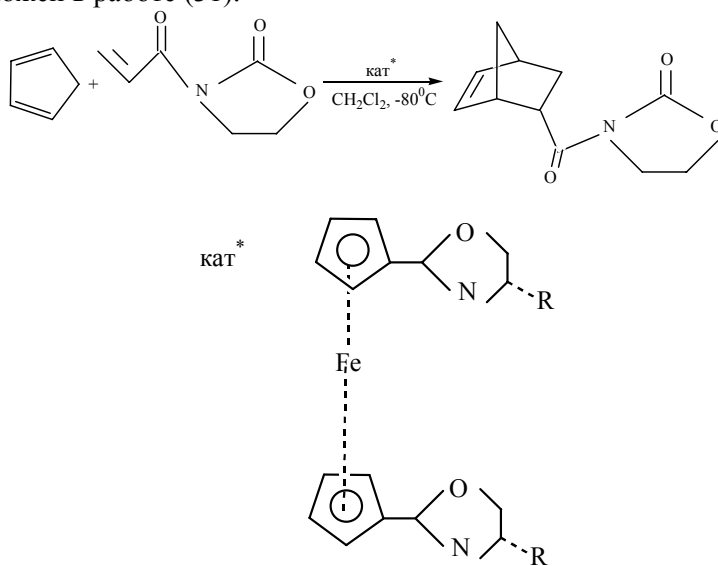


Выход - 73-88 %

Синергетический эффект заместителей бис(1,3-оксазолидин-2-ил) пиридинов и катионов лантаноидов в обращении асимметрической индукции в каталитической реакции Д-А между 3-акрилоил-1,3-оксазолидин-2-оном и ЦПД изучен в работе (29).

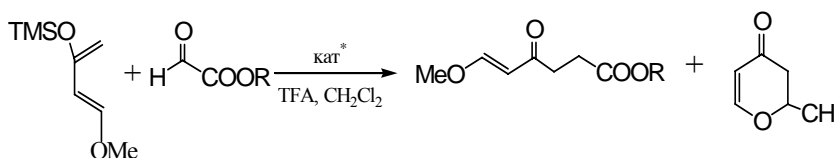
Новый эффективный катализатор для высокоэнантиоселективной экзо-реакции Д-А между алкокси-1,3-оксазолидин-2-онами и ЦПД предложен в работе (30).

Новый класс хиральных кислот Льюиса синтезирован и использован в качестве катализатора в реакции Д-А между ЦПД и 3-алкеноил-2-оксазолидинонами предложен в работе (31).



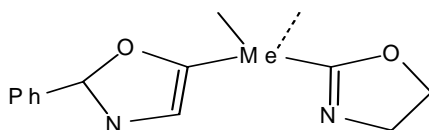
Выход аддукта – 94%, е.е. 41%, эндо-экзо = 92%-8%.

Асимметрическая гетеро-реакция Д-А глиоксилат-эфиров и диена Данишевского, катализируемая хиральными бис(оксазолин)-лантанидными комплексами, исследована в работе (32)



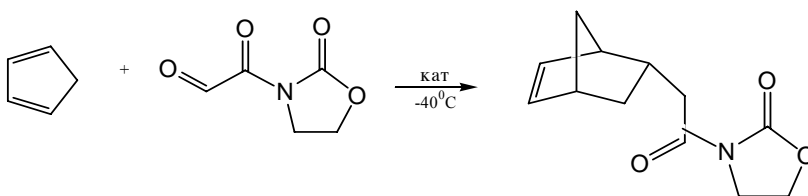
R = i-Pr, H, Ph

$\tau = 12$, выход -38%, e.e. 29%
кат* =



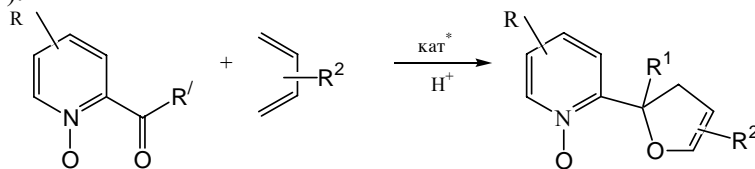
Me = Yb, La, Dy.

Синтез новых бис-оксазолиновых лигандов для энантиоселективной реакции Д-А осуществлен в работе (33), а в работе (34) показаны высоко эффективные каталитические асимметрические реакции Д-А в ионных жидкостях



выход - 89-99 %
e.e. 88-99 %

Оксо-гетеро-реакция Д-А производных N-оксипиридинового альдегида и кетона, катализируемая бис(оксазолинов)ыми кислотами Льюиса рассмотрена в работе (35).



выход 42 %
e.e. 55 -99 %

$R^1 = H, Me;$ $R^2 = H, Me$
 $R = 5 - Br;$ $H; - 6 - Br; - 6 - Ph; - 6 - Me;$
 $-3,4 - бензо;$ $-5.6 - бензо$

Таким образом, приведенный литературный обзор показывает, что бис(оксазолин)овые комплексы находят широкое применение в качестве катализаторов и диенофилов в реакции диенового синтеза

ЖИТЕПАТЫПА

1. Fawcett J., Garratt Davies D., S., Russell D. // Cp-rhodium and iridium complexes with bisoxazolines. Synthesis, fluoxinality and applications as asymmetric catalysts for Diels-Alder reactions // *J.Organomet.Chem.*, 2002. v. 662, №1-2, p.43-47.
2. Davies D., Fawcett J., Garratt S., Russell D. // Cp-ruthenium complexes with pyridyloxazolines. Synthesis, fluoxinality and applications as asymmetric catalysts for Diels-Alder reactions // *Dalton Trans*, 2004, №21, p. 3629-3634.
3. Hiroto N., Okuyama Y., Suzuki Y. // A novel and efficient chiral palladium phosphino-oxazolidine catalyst for the enantioselective Diels-Alder reaction // *Chem.Commun.*, 2002, №10, p. 1146-1152.
4. Watanabe K., Hirosawa T., Hirai K. // Lewis acid catalyzed asymmetric Diels-Alder reactions using chiral sulfoxide ligands // *Chem. And Pharm. Bull.*, 2002, v. 50, №3, p. 372-377.
5. Kazuhiro W., Hirosawa T., Kunio H. // Cationic copper (2)-oxazoline-sulfoxide catalysts. Application to asymmetric Diels-Alder reactions // *Heterocycles*, 2002, v. 58, p. 33-39.
6. Rechavi D., Lemaire M. // Enantioselective catalysis of Diels-Alder reactions by heterogeneous chiral bis(oxazoline) catalyst // *J.Mol.Catal.A*, 2002, v. 15, p. 239-242.
7. Hirai K., Watanabe K., Koseki M. // New chiral sulfoxide ligands in catalytic asymmetric Diels-Alder reactions. Double acceleration by the chiralities of the sulfoxides and oxazolines // *Tetrahedron Lett*, 2001, v. 42, №43, p. 7617-7622.
8. Evans D., Barnes D., Johansen J. // Bis(oxazoline) and bis(oxazolydine)pyridine copper complexes as enantioselective Diels-Alder catalysts // *J.Amer.Chem.Soc.*, 1999, v. 121, №33, p. 7582-7587.
9. Desimoni G., Faita G., Grosignani S. // Chiral amplification in Diels-Alder reaction and 1,3-dipolar cycloadditions catalyzed by bis(oxazoline)-Zn (2) based chiral complexes // *Tetrahedron Lett*, 1999, v. 40, №38, p. 7007-7010.
10. Evans D., Johnson J., Othava E. // Enantioselective synthesis of dihydropyrans. Catalysis of hetero-Diels-Alder reactions by bis(oxazoline) copper (2) complexes // *J.Amer.Chem.Soc.*, 2000, v. 122, №8, p. 1635-1642.
11. Evans D., Johnson J., Burgey C. // Reversal in enantioselectivity of tert-butyl versus phenyl-substituted bis(oxazoline) copper (2) catalyzed hetero Diels-Alder reactions // *Tetrahedron Lett*, 1999, v. 40, №15, P *Tetrahedron Lett*, 1998, v. 39, 2879-2884.
12. Honda Y., Date T., Hiromitsu H. // Enantioselective catalytic Diels-Alder reaction of ethyl- 2-benzoylacrylate with chiral bis(oxazoline) or mono(oxazoline) magnesium complex // *Chem.Commun.*, 1997, №15, p. 1411-1417.
13. Sagassar I., Prajapate D., Sandhu Y. // Phosphine-oxazoline copper (2) complexes as chiral catalysts for enantioselective Diels-Alder reaction // *Tetrahedron Lett.*, 1998, v. 39, №34, p. 261-264.
14. Evans D., Miller S., Lectra T. // Chiral bis(oxazoline) copper (2) complexes as Lewis acid catalysts for the enantioselective Diels-Alder reaction // *J.Amer.Chem.Soc.*, 1999, v. 121, №33, p. 7559-7563.
15. Grosignani S., Desimoni G., Righetti P. // 4-Naphthyl-substituted bis(oxazoline). A new, easily recoverable and efficient catalysis of the Diels-Alder reaction // *Tetrahedron.*, 1998, v. 54, №51, p. 15725-15729.
16. Hiroto N., Takahashi K., Fujita R. // Polymer-supported chiral phosphino-oxazolidine ligands for palladium-catalyzed asymmetric Diels-Alder reaction // *Tetrahedron Asymmetry*, 2005, v. 16, №12, p. 2133-2137.
17. Rajaram S., Sigman M. // Design of hydrogen bond catalysts based on a modular oxazoline template. // *Org. Lett.*, 2005, v. 7, №24, p. 5473-5479.
18. Aburel P., Zhuang W., Hazell R. // Catalytic and enantioselective hetero-Diels-Alder reactions of alkenes and dienes with azadicarboxylates // *Org and Biomol Chem.*, 2005, v. 3, №12, p. 2344-2351.

19. O-Leary P., Krosveld N., De Long K. // Facile and rapid immobilization of copper (2) bis(oxazoline) catalysts on silica // *Tetrahedron Lett.*, 2004, v. 19, №16, p. 3177-3179.
20. Fukurawa S., Yahara Y., Komiyama A. // Stereoselective pinacol coupling of chiral formyl-ferrocene using divalent samarium triflate // *Org. Lett.*, 2005, v. 7, №25, p. 5809-5812.
21. Kenji M., Koichiro J., Hideki M. // Preparation of new bis(oxazoline) ligand bearing non-valent interaction sites and on application in the highly asymmetric Diels-Alder reaction // *Tetrahedron Lett.*, 2005, v. 46, №34, p. 5687-5690.
22. Vega C., Nestor G., Lahaz T. // Chiral phosphinooxazoline ruthenium (2) and osmium (2) complexes as catalysts in Diels-Alder reaction // *Organometallics*. 2006, v. 25, №7, p. 1597-1606.
23. Davenport A., Davies D., Fawcett Y. // Cp-rhodium complexes with salicyloxazolines. Diastereoselective synthesis and use as asymmetric catalysts for a Diels-Alder reaction // *J. Organomet. Chem.*, 2006, v. 691, №10, p. 2221-2227.
24. Hiroto N., Natsumi T., Takahashi K. // An efficient synthesis methodology of chiral isoquinuclidines by the enantioselective Diels-Alder reaction of 1,2-dihydropyridines using chiral cationic palladium-phosphinoxazolines catalyst // *Tetrahedron.*, 2006, №47, p. 10879-10887.
25. Wang H., Jian L., Peng I. // Асимметрические реакции Дильса-Альдера на бис (оксазолиновыи) катализаторах на носителе // *Chin J. Catal.*, 2006, v. 27, №11, p. 946-948.
26. Giuseppone N., Santos I., Collin J. // Enantioselective Diels-Alder reactions catalyzed by samarium iodobinaphthoxides // *Tetrahedron Lett.*, 2000, v. 41, №5, p. 639-642.
27. Kanemasa S., Adachi K., Hitetoshi V. // Diels-Alder reaction of cyclopentadiene with 3-acryloyl-2-oxazolidinone catalyzed by the aqua nickel (2) complex // *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 2000, v. 73, №3, p. 681-687.
28. Masashige Y., Kazuhiro I., Yuno P. // The influence of ligand site chain on the enantioselectivity of Lewis acid catalyzed Diels-Alder reaction // *Chem. And Pharm. Bull.*, 2002, v. 50, №9, p. 1255-1259.
29. Giovanni D., Giuseppe F., Matilde G. // Synergetic effect of PYBOX substituents and lanthanide cations in reversing the asymmetric induction in the catalyzed Diels-Alder reaction // *Eur. J. Org. Chem.*, 2004, №14, p. 3057-3061.
30. Desimoni G., Faita G., Preteli C. // An efficient catalyst for highly enantioselective exo-Diels-Alder reaction between alkenoyl-1,3-oxazolidin-2-ones and cyclopentadiene // *Tetrahedron.*, 2002, v. 58, №15, p. 2529-2531.
31. Arno N., Richer T., Domingo L. // Understanding the nature of the molecular mechanisms associated with the competitive Lewis acid catalyzed (4+2)- reaction // *Chin. Chem. Lett.*, 2004, v. 15, №9, p. 1015-1019.
32. Qian C, Wang L. // Asymmetric hetero-Diels-Alder reaction of glyoxylate esters and Danishefsky's diene catalyzed by a chiral bis(oxazolidine)-lanthanide complexes // *Tetrahedron Lett.*, 2000, v. 41, №13, p. 2203-2211.
33. Qing B., Jun L., Ming Y. // Synthesis of novel bisoxazoline ligands for the enantioselective Diels-Alder reaction // *Chin. Chem. Lett.*, 2006, v. 17, №8, p. 1033-1041
34. Takahashi K., Hiroto N., Fujita R. // Reuse of chiral cationic palladium-phosphinooxazoline catalysts in ionic liquids // *Chem. Commun.*, 2007, №3, p. 263-265.
35. Londe A., Richter B., Johansen B. // Bis-oxazoline Lewis-acid catalyzed direct-electron demand oxo-hetero-Diels-Alder reactions of N-oxypyridine aldehyde and ketone derivatives // *J. Org. Chem.*, 2007, v. 72, №21, p. 240-245.

(4+2)-TSİKLOBİRLƏŞMƏ REAKSİYALARDA BİS-OKSAZOLİN KOMPLEKSLƏRİN KATALİZATOR VƏ DİENOFİL KİMİ İSTİFADƏSİ

**Z.İ.İSMAYILOV, N.D.SADIQOVA, M.M.MƏMMƏDOV,
M.M.QURBANOV, İ.Q.ƏYYUBOV, İ.M.MƏMMƏDOVA**

XÜLASƏ

Dien sintez reaksiyalarında bis-oksazolin kompleksləri saxlayan birləşmələrin katalizator və dienofillər kimi istifadəsi barədə elmi ədəbiyyatının icmalı həyata keçirilmişdir. Reaksiyanın stereo- və enantiosektivliyinə katalizatorların təsiri öyrənilmişdir.

BIS-OXAZOLINE COMPLEXES AS CATALYSTS AND DIENOPHILES IN THE REACTION OF (4+2)-CYCLOADDITION

**Z.I.ISMAYILOV, N.D.SADIKHOVA, M.M.MAMMADOV,
M.M.QURBANOV, I.Q.AYUBOV, I.M.MAMMADOVA**

SUMMARY

The article presents the analysis of recent scientific publications about bisoxazolin complexes as catalysts and dienophiles for diene synthesis. The influence of catalyst to stereo- and enantioselectivity has been studied.