

## KİMYA

**ПРИМЕНЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ, ЖЕЛЕЗА И ХРОМА  
В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ ДИЕНОВОГО СИНТЕЗА****З.И.ИСМАИЛОВ, Э.Г.МАМЕДОВ, И.М.МАМЕДОВА, Г.Д.ГАСАНОВА,  
М.М.ГУРБАНОВА, Р.А.РУСТАМОВ, М.М.МАМЕДОВ***\* Бакинский Государственный Университет**\*\*Институт Нефтехимических процессов НАНА**ismayilov51@mail.ru*

*Осуществлен обзор научных исследований, посвященных применению соединений меди, железа и хрома в качестве катализаторов реакции диенового синтеза. Изучено влияние катализатора на стерео- и энантиоселективность процесса.*

Каталитическая реакция Дильса-Альдера (Д-А) является одним из основных способов получения карбо- и гетероциклических соединений, в которой в качестве катализатора были использованы различные соединения. Наибольшее распространение в этой реакции получили катализаторы на основе комплексов переходных металлов. В этом отношении наиболее широко исследованы комплексы меди, железа и хрома.

Целью настоящей статьи является обобщение литературных исследований, посвященных применению соединений меди, железа и хрома в качестве катализаторов реакции диенового синтеза, осуществленных за последние годы.

Так, в работе (1) рассмотрены псевдо- C-3-симметричные трисоксазолины как лиганды в энантиоселективной реакции Д-А, катализируемой медью. Асимметрические реакции Д-А 1-тиоакрилатов, катализируемые комплексами меди (2) и бисоксазолина, изучены в работе (2).

В статье (3) исследованы катионные медь (2)-оксазолин-сульфоксидные катализаторы и показано их применение в асимметрических реакциях Д-А.

Получение и использование бис(сульфинил)имидаминидиновых лигандов для катализируемой медью реакции Д-А показано в работе (4)

Бис(оксазолин)- и бис(оксазолинил)пиридиновые комплексы меди как энантиоселективные катализаторы реакции Д-А использованы в статье (5).

Изучена роль лигандов у телесного угла в реакции Д-А, катализируемой медью (2) методом «энергии стабилизации клеточного поля лигандов/молекулярная механика» (6)

В работе (7) показан энантиоселективный синтез дигидропиранов каталитической гетеро-реакцией Д-А бис-оксазолиновыми комплексами меди (2).

Обращение энантиоселективности в гетеро-реакции Д-А, катализируемой комплексами меди (2) и терт-бутилзамещенных в сравнении с фенилзамещенными бис(оксазолина), изучено в работе (8). Показано кристаллографическое изучение и исследование механизма этой реакции.

Фосфин-оксазолиновые комплексы меди (2), как хиральные катализаторы энантиоселективных реакций Д-А использованы в работе (9).

Показан общий путь к энантиомерно чистым пиперидонам на основе асимметрической реакции Д-А с использованием хирального хинолин-фосфинового лиганда, в статье (12) применены хиральные C-2-симметричные комплексы меди (2) как катализаторы энантиоселективных гетеро-реакций Д-А, а в работе (13) показаны хиральные бис(оксазолин)медные комплексы как каталитические кислоты Льюиса для энантиоселективной реакции Д-А.

Хиральные комплексы меди, полученные из трифлата меди (2) и хиральных бис-оксазолиновых лигандов катализируют гетеро-реакцию циклопентадиена с аза-диенами (14)

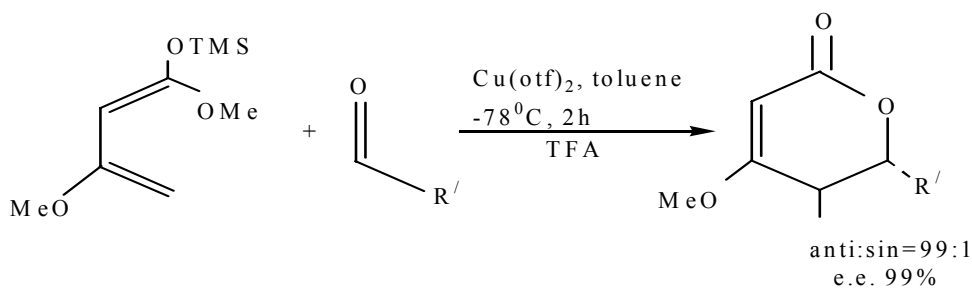
В работе (15) показан новый синтетический метод получения функционализированных полициклических углеводов посредством катализируемым трифлатом меди (2) внутримолекулярным (4+2)-циклоприсоединением привязанных алкенил- и алкиниленинонов и ениналей

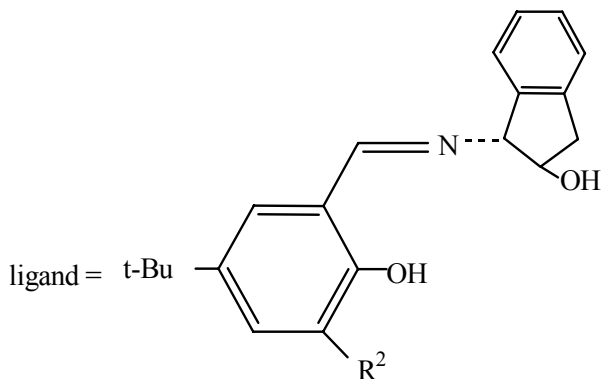
Определению осевого входа по теории функционала плотности для объяснения повышения скорости и эндо-селективности реакций Д-А под действием бис(оксазолина) меди (2) посвящена работа (16)

В работе (17) показана легкая и быстрая иммобилизация медь (2)-бис(оксазолин)овых катализаторов на кремнеземе: применение к реакциям Д-А, рецилинг и неожиданное влияние на энантиоселективность.

Стерически затрудненные «покрытые» 2-тиазолины как новые хиральные лиганды для асимметрических реакций Д-А, катализируемых соединениями меди (2) использованы в работе (18).

В работе (19) показан быстрый подход к 2-метилсодержащим 1,2-ненасыщенным 2-лактонам за счет высоко энантио- и диастереоселективной гетеро-реакции Д-А на основе диена Брассарда в присутствии хирального медного катализатора.





R1 = Ph, 2/4-Tol, 4-F-Ph, 4-Cl-Ph, 4-Br-Ph, 1-Nph, 2-Nph    R2 = Bu-t, Ac.

Изучена реакция Д-А циклопентадиена с азахалконом, катализируемая комплексом меди (2) в присутствии ДНК (20). Показано, что хиральность двойной спирали ДНК может быть непосредственно перенесена на исследованную реакцию.

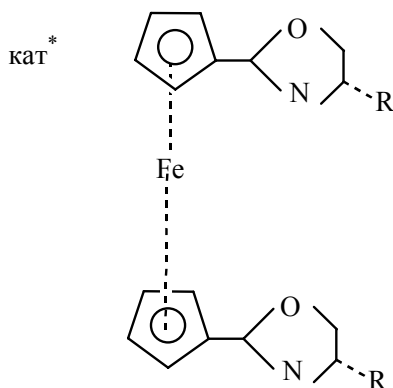
Новое приближение к усилению энантиоконтроля и энантиоселективности, а также механизма передачи хиральности в реакции Д-А между кротонатами и циклопентадиеном в присутствии 15 мол.% трифлата меди (2) и лигандов показано в работе (21). Замечены высокий химический выход и эндо-селективность реакции при наличии «релейной группы» в диенофиле. В случае лишения «релейной группы» соотношение эндо/экзо слабо возрастает (от 90:10 до 93:7), однако энантиомерный избыток возрастает непрерывно (от 29% до 86%)

В катализируемой асимметрической реакции Д-А в качестве катализатора использован оптически активный 1,2-бис(1-арилгидроксиметил)ферроцен (22).

В статье (23) предложен железо (3)-2-этилгексаноат в качестве нового стереоселективного катализатора для гетеро-реакции Д-А

Асимметрическая индукция в реакции Д-А в присутствии хирального 1,1-бис(оксазолинил)ферроцена исследована в работе (24)

Новый класс хиральных кислот Льюиса синтезирован и использован в качестве катализатора в реакции между циклопентадиеном и 3-алкеноил-2-оксазолидинонами в работе (25)



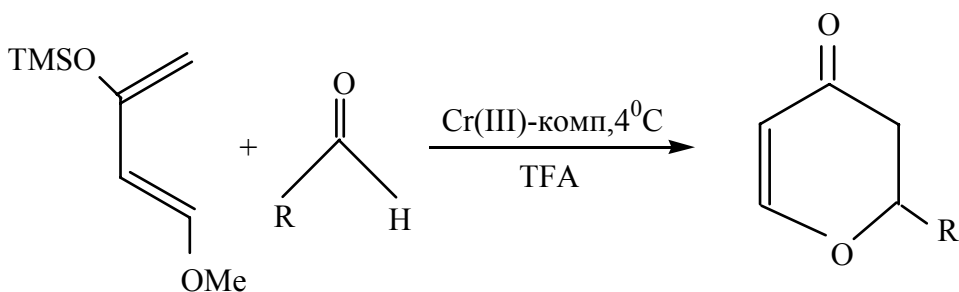
Высокоэнантио- и диастереоселективные реакции гетеро-Д-А с обратной электрофильностью, катализируемые комплексами хрома (3) с шиффовыми основаниями, изучены в работе (26), а в работе (27) исследованы высоко энантио- и региоселективные реакции Д-А хинонов, катализируемые тридентантами хрома (3).

Предложены стерически модифицированные хиральные (salen) хром (3) комплексы – эффективные катализаторы для оксо-Д-А реакции между циклопентадиеном и глиоксидом (28)

Комплексы DIANANE -Cr (3)- salen как высокоэнантиоселективные катализаторы гетеро-реакций Д-А альдегидов с диенами использованы в работе (29)

Энантиоселективная реакция Д-А 1-метоксибута-1,3-диена с бутилглиоксидом при катализе (salen) Cr (3) Cl изучена в работе (30), а в работе (31) для этой цели в качестве катализатора использован хром-комплекс Якобсена, приводящий к (4+2)- аддуктам – бутиловым эфирам (2S,6R)-, (2R,6S)-, (2R,6R)- и (2S,6S)-метокси-5,6-дигидро-2H-пиран--6-карбоновым кислотам. Соотношение цис/транс-изомеров составляет 28:72 - 90:10, а е.е. цис-изомера 62-82%, а е.е. транс-изомера 20-62%

В работе (32) показана контролируемая катализатором диастереоселективная гетеро-реакция Д-А



В работе (33) исследованы высокоэнантиоселективные реакции Д-А с участием 1-амино-3-силоксидиенов, катализируемые комплексом хром (3)- (salen).

Таким образом, представленный обзор свидетельствует о широком применении соединений меди, железа и хрома в качестве катализаторов реакции диенового синтеза

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Jian Z., Yang T. / Org. and Biomol. Chem., 2004, v. 3, p.429.
- 2 Aggarwal V., Jones D. / J.Org.Chem., 2000, v. 16, p.2939.
- 3 Kazuhiko W., Hiroswawa T., Kunio H. / Heterocycles, 2002, v. 58, p. 33.
- 4 Owens T., Souers A., Ellman J. / J.Org.Chem, 2003, v. 68, 1, p. 3.
- 5 Evans D., Barnes D., Yohansen J. / J. Amer. Chem. Soc., 1999, v. 121, 33, p. 7582.
- 6 Davies J., Deeth R., Larsen R. / Tetraedron Lett., 1999, v. 40, 7, p. 1233.
- 7 Evans D., Johansen J., Olhava E. / J. Amer. Chem. Soc., 2000, v. 122, 8, p. 1635.
- 8 Evans D., Johansen J., Burgey C. / Tetraedron Lett., 1999, v. 40, 15, p.2879.
- 9 Saggasar I., Prajapati D., Sandhu Y. / Tetraedron Lett., 1998, v. 39, 34, p.261.
- 10 Jnoff E., Chosez L. / J. Amer. Chem. Soc., 1999, v. 121, 11, p. 2611.
- 11 Brunel M., Del Campo B., Buano G. / Tetraedron Lett., 1998, v. 39, 52, p. 9663.

- 12 Evans D., Olhava E, Joney J. / *Angewandte Chem. Int. Ed. Engl.*, 1998, v. 37, 24, p. 3372.
- 13 Evans D., Miller S., Lectka T./ *J. Amer. Chem. Soc.*, 1999, v. 121, 33, p. 7559.
- 14 Aburel P., Zhuang W., Hazell R. / *Org. and Biomol. Chem.*, 2005, 3, v. 12, p.2344.
- 15 Asao N., Sato K., Yamamoto Y. / *J.Org.Chem.*, 2005, 70, v. 9, p.3682.
- 16 De Chuncie J., Acevedo O., Evansek J. / *J. Amer. Chem. Soc.*, 2004, v. 19, 16, p. 6043.
- 17 O-Leary P., Krosveld N., De Long K. / *Tetrahedron Lett.*, 2004, 126, v. 45, p. 3177.
- 18 Yamakuchi M., Hirofumi M., Takude R. / *Tetrahedron Lett.*, 2005, 23, v. 46, p. 4019.
- 19 Lili L., Qian F., Xiaoming F. / *J.Org.Chem.*, 2006, v. 71, 11, p. 4141
- 20 Feringa B., Roefles G. // *Angewandte Chem. Int. Ed. Engl.*, 2005, v. 44, 21, p. 3230
- 21 Sibi M., Venkatraman L., Liu M. / *J. Amer. Chem. Soc.*, 2001, v. 34, 123, p. 8444.
- 22 Fujimoto K., Fukurawa S., Hiroshi M. / *Org. Lett.*, 2002, 4, v. 5, p. 707.
- 23 Gormon D., Tomilson J. / *Chem. Commun.*, 1998, v. 1, p. 25.
- 24 Zhen Q., Xue S., Min W. / *Chin. Chem. Lett.*, 2004, 15, v. 9, p. 1015.
- 25 Arno M., Richer T., Domingo L. / *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 2004, 3, v. 77, p.651.
- 26 Gademann K., Jacobsen E. / *Chimia*, 2001, v. 55, 7, p. 645.
- 27 Javva E., Lawrence B., Jacobsen E. / *Angewandte Chem. Int. Ed.*, 2005, v. 44, 37, p.6043.
- 28 Chaladaj W., Kwiatkowski P., Jurczak J. / *Synlett*, 2006, v.19, p. 3263.
- 29 Berkesel A., Vogl N. / *Eur. J. Org. Chem.*, 2006, v. 22, p. 5029.
- 30 Kwiatkowski P., Asetemborska M., Jurczak J. / *Tetrahedron Asymmetry*, 2004, 15, v. 20, p. 3189.
- 31 Kwiatkowski P., Asetemborska M., Jurczak J. / *Synlett*, 2004, v. 10, p. 1755.
- 32 Joly G., Jacobsen E. / *Org. Lett.*, 2002, 4, v. 10, p. 1795.
- 33 Huang Y., Iwama T., Rawal V./ *J. Amer. Chem. Soc.*, 2000, v. 32, 122, p.7843.

**TƏTBİQİ DİEN SİNTEZ REAKSİYALARINDA MİS, DƏMİR VƏ XROM  
BİRLƏŞMƏLƏRİ KATALİZATOR KİMİ**

**Z.İ.İSMAYILOV, E.H.MƏMMƏDOV, İ.M.MƏMMƏDOVA, G.C.HƏSƏNOVA,  
M.M.QURBANOVA, R.Ə.RÜSTƏMOV, M.M.MƏMMƏDOB**

**XÜLASƏ**

Dien sintez reaksiyalarında mis, dəmir və xrom birləşmələrin katalizator kimi istifadəsi barədə elmi ədəbiyyatının icmalılı həyata keçirilmişdir. Reaksiyaların stereo- və enantioselektivliyinə katalizatorların təsiri öyrənilmişdir.

**APPLICATION OF COPPER, IRON AND CHROMIUM COMPOUNDS  
AS CATALYSTS FOR DIENE SYNTHESIS REACTIONS**

**Z.I.ISMAYILOV, E.H.MAMMADOV, I.M.MAMMADOVA, G.J.HASANOVA,  
M.M.GURBANOVA, R.A.RUSTAMOV, M.M.MAMMADOV**

**SUMMARY**

The article studies scientific publications dedicated to the application of copper, iron and chromium containing compounds as catalysts for diene synthesis. The influence of catalyst to stereo- and enantioselectivity has been studied.