

УДК 547.541.2

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2023.2.6

ПРИМЕНЕНИЕ АЛКИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВ В РЕАКЦИИ ДИЕНОВОГО СИНТЕЗА

© Ф. С. Гурбанова*, А. Г. Гасанов, С. Ф. Ахмедбекова

Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю. Г. Мамедалиева
Министерства Науки и Образования Азербайджана
Азербайджан, AZ1025 г. Баку, пр. Ходжалы 30.

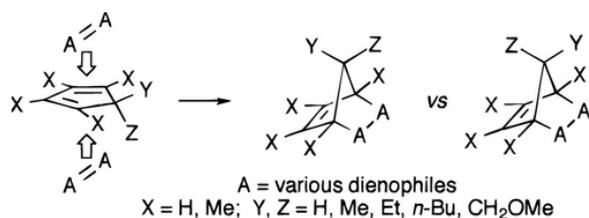
*Email: fidanqurbanzadeh@gmail.com

В статье представлен обзор результатов научных исследований в области применения алкилированных (циклоалкилированных, арилированных) замещенных циклопентадиенов в реакции диенового синтеза, более известной в научной литературе как реакция Дильса-Альдера. Следует отметить, что эта реакция, открытая в 1928 г. немецкими химиками-исследователями Отто Дильсом и Куртом Альдером, не теряет своей практической актуальности и по сегодняшний день, несмотря на более чем свою вековую историю. Реакция диенового синтеза является универсальным методом получения шестичленных карбо- и гетероциклических соединений, находящихся самое широкое применение в различных областях промышленности и сельского хозяйства, а также в разных сферах быта. Диеновые конденсации с участием циклопентадиена исследованы достаточно широко, тогда как реакции диеновой конденсации с участием алкилированных замещенных циклопентадиенов все еще требуют более детального подхода и продолжения исследований в этой области. Поиск новых областей применения полученных аддуктов также создает хорошие предпосылки для проведения систематических исследований в этой области. Интерес к этим исследованиям расширен также в связи с тем, что алкилированные производные циклопентадиена, в отличие от самого циклопентадиена, обладают более высокой реакционной способностью, что связано с присутствием в их молекулах электронодонорных алкильных групп, которые повышают электронную плотность в циклопентадиеновом ядре, тем самым способствуя более быстрому и легкому протеканию реакций диенового синтеза с их участием. Также в работе показаны результаты собственных исследований авторов статьи, осуществленных в лаборатории «Циклоолефины» Института нефтехимических процессов.

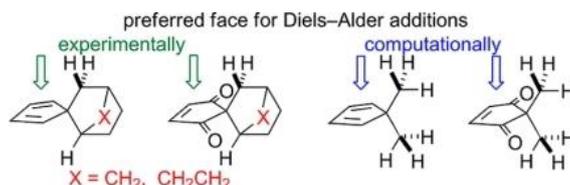
Ключевые слова: циклопентадиен, алкилированные циклопентадиены, реакции диенового синтеза, реакция Дильса-Альдера, стереоселективность.

Как уже отмечалось в аннотации статьи, алкилированные циклопентадиены являются более реакционноспособными по сравнению с самим циклопентадиеном, поэтому более легко вступают в реакцию диенового синтеза. Однако, эти реакции еще достаточно хорошо не изучены и требуют более пристального исследования. В этой работе нами показан обзор результатов исследований в области применения алкилциклопентадиенов в реакции Дильса-Альдера, а также показаны собственные результаты. Так, в работе [1] осуществлен синтез бициклических кетонов реакцией 1-алкилциклопентадиенов с метилвинилкетонем. Методом газовой хроматографии установлено, что аддукт 1-этилциклопентадиена с метилвинилкетонем представляет собой смесь *эндо*- и *экзо*-изомеров 1-этил-5-ацетилбицикло[2,2,1]-2-гептена и 1-этил-6-ацетилбицикло[2,2,1]-2-гептена. *Эндо*- и *экзо*-изомеры в реакционной смеси идентифицировали методом изомеризации в присутствии этиоксида натрия.

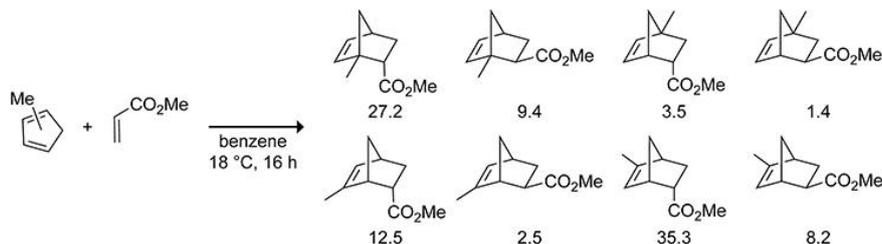
Фациальная селективность в реакциях Дильса-Альдера 1,3-циклопентадиенов, замещенных в положении С-5 различными простыми алкильными группами, была оценена с рядом диенофилов [2]. Результаты согласуются с объяснением, основанным на стерических затруднениях. Син-добавка более предпочтительна для стерически менее требовательных диенофилов. Диен, замещенный в положении С-5 метоксиметилом, проявляет заметное предпочтение син-присоединения с менее замещенными диенофилами. Это может свидетельствовать о конформационном различии его син-переходного состояния по сравнению с переходными состояниями при присоединении син-изомера к метильным, этильным или *n*-бутильным заместителям. Диенофилы более неохотно присоединяют син-ориентацию к большей группе С-5 с 1,2,3,4,5-пентаметил-1,3-циклопентадиеном и их производными, и конформационные эффекты становятся очень важными, когда С-5 несет две алкильные группы.



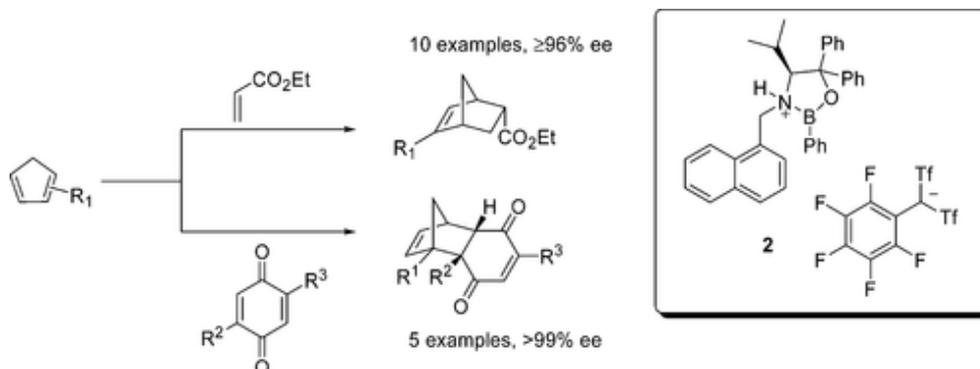
Показано, что структурно подобные плоско-несимметричные диены и диенофилы обладают сходной лицевой селективностью в реакциях Дильса-Альдера [3]. Это указывает на стерический, а не на электронный стереохимический контроль. Вычисленные фациальные селективности для этих реакций согласуются с экспериментальными данными, а расчетные данные для простых модельных соединений подтверждают стерический контроль. В этой работе авторы показали, что фациальная селективность в реакциях Дильса-Альдера через эндо-переходные состояния плосконесимметричных диенофилов спиро[бицикло[2.2.2]октан-2,1'-[3]циклопентен]-2',5'-диона и спиро[бицикло[2.2.1]гептан-2,1'-[3]циклопентен]-2',5'-диона очень похожи на фациальную селективность реакций циклопентадиенов, конденсированных с бицикло[2.2.2]октаном и бицикло[2.2.1]гептаном. Это убедительное доказательство стерического контроля избирательности их лицевой селективности. Расчеты теории функционала плотности, включающие реакции этих соединений, а также ряд конформационно заблокированных дополнений модели, выявили геометрические и энергетические свойства, которые подтвердили, что фациальная селективность определяется стерическими эффектами. Стерические взаимодействия оказались причиной низкой эндо/экзо-селективности диенофилов 2,2-диметилциклопент-4-ен-1,3-диона и спиро[5.4]дец-8-ен-7,10-диона.



В работе [4] сообщается, что циклопентадиен является одним из наиболее реакционноспособных диенов в обычных реакциях Дильса-Альдера. Высокая реакционная способность и выходы циклопентадиеновых аддуктов делают их идеальными для клик-реакций. В этом обзоре авторы обсуждают историю циклопентадиенового циклоприсоединения, а также применение клик-реакций циклопентадиена. Основное внимание они уделяют экспериментальным и теоретическим исследованиям реакционной способности и стабильности циклопентадиена и его различных производных. Среди таких производных отмечаются и алкилированные циклопентадиены. В частности, показана реакция диенового синтеза с участием метилциклопентадиена с метилакрилатом по схеме:



Катионный оксаборолоний дает аддукты Дильса-Альдера этилакрилата и 2-замещенных циклопентадиенов, полученных из соответствующей смеси региоизомеров, в виде отдельных изомеров с превосходными выходами и энантиоселективностью [5]. Кроме того, аддукты Дильса-Альдера 1-замещенных циклопентадиенов получают с помощью однореакторной методики, согласно которой сначала используется этилакрилат для поглощения 2-замещенного циклопентадиена. Затем добавляют различные 2,5-дизамещенные бензохиноны для реакции с оставшимся 1-замещенным циклопентадиеном. Примечательно, что реакция протекает селективно по двойной связи, координированной против катализатора, с получением аддуктов, содержащих соседние полностью углеродные четвертичные стереоцентры, с высокими выходами и превосходной энантиоселективностью.

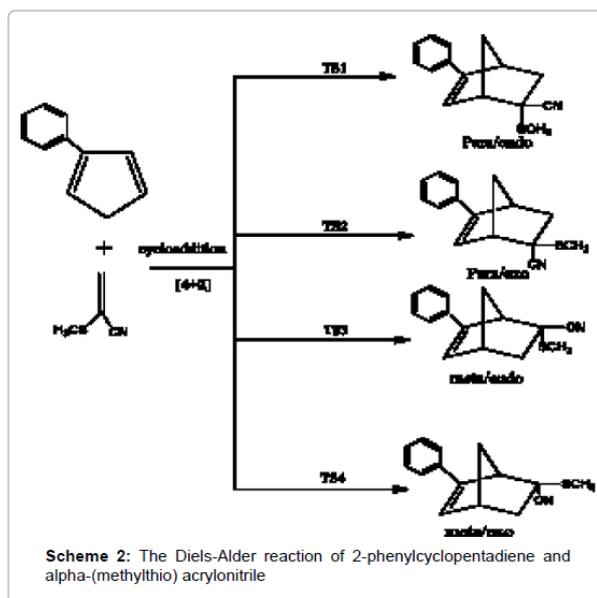


где R₁ – алкильный заместитель.

В работах [6–7] изучены фотохимические внутримолекулярные реакции Дильса-Альдера 1-замещенных циклопентадиенов с образованием триплексов, причем в качестве заместителей могут выступать и алкильные заместители.

Иммобилизованный циклопентадиен на полистироле был синтезирован и изучен в $[4\pi + 2\pi]$ -циклоприсоединениях с различными диенофилами [8]. Получены хорошие выходы аддуктов и высокие конверсии исходного полиалкилированного циклопентадиена. Аддукты Дильса-Альдера циклопентадиена оказались в целом слишком стабильными, чтобы обеспечить эффективную цикловерсию как в динамических (в вакууме), так и в статических (в растворителе) термических условиях. Подробное исследование иммобилизованного аддукта циклопентадиена и бензохинона показало замечательную нереакционную способность двойной связи енона, что указывает на ограничения твердофазного подхода в синтетической стратегии Дильса-Альдера/Ретро-Дильса-Альдера.

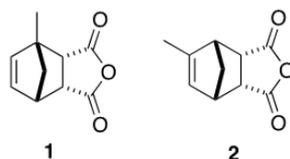
В работе [9] исследована реакция диенового синтеза 2-фенилциклопентадиена с α -метилтиоакрилонитрилом. Показан механизм реакции и возможные аддукты, образующиеся в ходе конденсации.



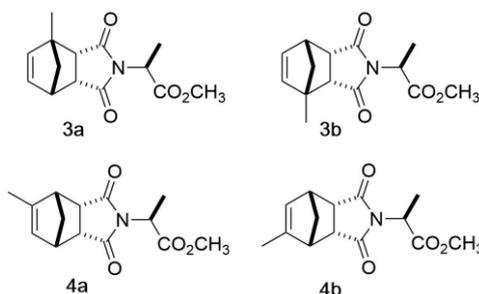
Сообщается, что открытие Шлейером гиперконъюгативной ароматичности и антиароматичности 5-замещенных циклопентадиенов еще больше расширило наше понимание всеобъемлющего влияния ароматичности [10]. Акцепторы индуцируют антиароматический характер за счет отрицательной гиперконъюгативной ароматичности Шлейера, а доноры имеют противоположный эффект. Авторы работы компьютерным путем исследовали реакционную способность Дильса-Альдера 5-замещенных циклопентадиенов с этиленом и малеиновым ангидридом. Предсказанная миллиардная разница в расчетных константах скорости газовой фазы при комнатной температуре для реакций Дильса-Альдера 5-замещенных циклопентадиенов с этиленом или малеиновым ангидридом является результатом различий в энергиях искажения переходного состояния, которые непосредственно связаны с гиперконъюгативной ароматичностью этих соединений.

В работе [11] описаны структуры аддуктов 1-метилциклопентадиена и 2-метилциклопентадиена с акрилонитрилом и метилакрилатом. Реакции с 1-метилциклопентадиеном обладают высокой региоспецифичностью, а 2-метилциклопентадиен обладает меньшей региоспецифичностью. Метилакрилат проявляет сходную *эндо*-селективность с циклопентадиеном и метилциклопентадиенами, но акрилонитрил проявляет небольшую селективность и в одном случае предпочтительно дает *экзо*-аддукт. Исследовано влияние растворителя на региоспецифичность и *эндо*-селективность. Обсуждаются относительная важность *эндо*-селективности стерических эффектов, вторичного перекрытия орбит и электронные эффекты.

В работе [12] используется повсеместно распространенная реакция Дильса-Альдера метилциклопентадиена и малеинового ангидрида, чтобы познакомить студентов со спектром ЯМР, состоящим из неразделимых смесей изомеров, и их анализом с использованием передовых методов спектроскопии ЯМР. Этот лабораторный эксперимент дополнительно описывает использование методов дериватизации для разделения изомерных смесей путем получения диастереомеров и использования ЯМР-спектроскопии для их идентификации. В результате этой реакции получены два изомера (1) и (2):

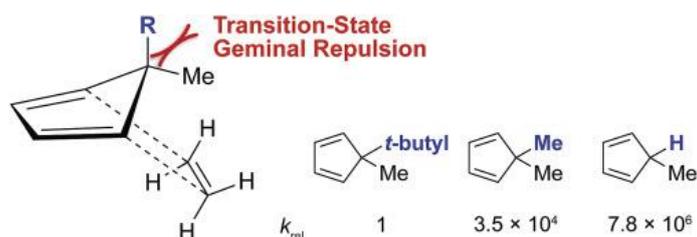


Кроме того, авторы осуществили диеновую конденсацию с участием метилциклопентадиена и метилового эфира аланина с образованием нескольких аддуктов (3) и (4):

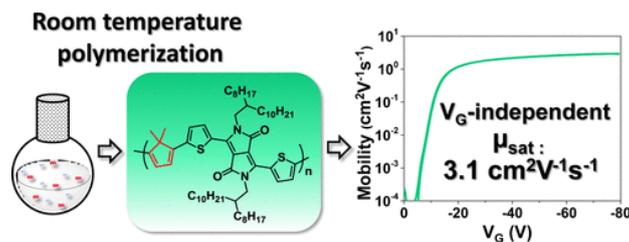


Производные пентацикло[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]ундекана и метилпентацикло[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]ундекана получены из циклопентадиена и метилциклопентадиена по реакции Дильса-Альдера, [2+2]-циклоприсоединения и карбонильного присоединения [13]. Продукты характеризовали методами МС, ИК и ¹Н ЯМР. Свойства термического разложения некоторых соединений были изучены методом PDSC. Результаты показывают, что разложение производных углеводородов, содержащихся в клетках, является экзотермическим процессом и теплота разложения увеличивается с увеличением давления. Летучесть содержащихся в клетках углеводородов была улучшена с помощью синтезированных производных. Результаты показывают, что производные углеводородов в клетках могут быть использованы в качестве компонентов новых взрывчатых веществ или высокоэнергетического топлива.

Авторы работы [14] экспериментально и с помощью вычислений исследовали низкую реакционную способность Дильса-Альдера геминально замещенных 5,5-диметилциклопентадиена и 5,5-диметил-2,3-дизаацциклопентадиена (4,4-диметил-4Н-пиразола). Авторы обнаружили, что геминальное диметилирование 1,2,3,4-тетраметилциклопентадиена до 1,2,3,4,5,5-гексаметилциклопентадиена снижает реакционную способность Дильса-Альдера по отношению к малеимиду в 954 раза. Квантово-механические расчеты показали, что пониженная реакционная способность Дильса-Альдера *гем*-диметилзамещенных циклопентадиенов и 2,3-дизаацциклопентадиенов не является следствием неблагоприятных стерических взаимодействий между диеновыми компонентами и диенофилом, как сообщалось ранее, но является следствием повышенного отталкивания внутри *гем*-диметильной группы в переходном состоянии. Полученные данные имеют значение для использования циклопентадиенов в клик-химии.



Авторы работы [15] сообщают, что включение неароматического мономера 5,5-диметилциклопентадиена в сопряженную основную цепь является привлекательной стратегией для высокоэффективных полупроводниковых полимеров. Использование этого мономера позволяет проводить сополимеризацию Сузуки при комнатной температуре с сомономером дикетопирролопиррола с получением высокорастворимого материала с высокой молекулярной массой. Полученный полимер с малой шириной запрещенной зоны проявляет превосходную фото- и термическую стабильность и, несмотря на большое расстояние упаковки π - π , равное 4.26 Å, демонстрирует отличные характеристики в тонкопленочных транзисторных устройствах.



В лаборатории «Циклоолефины» в последние десятилетия проводятся широкие исследования в области исследования реакции диенового синтеза с участием циклопентадиена и его алкилированных производных [16–20]. В частности, нами проведена реакция диенового синтеза с участием дициклогексилциклопентадиена, полученного алкилированием дициклопентадиена циклогексильным спиртом в присутствии нано-размерной каталитической системы, состоящей из водного раствора гидроксида калия и нано-размерного оксида магния. Полученный дициклогексилциклопентадиен был использован нами в качестве диена в реакции Дильса-Альдера, в которой диенофилами выступали моноэфиры малеиновой кислоты. Определены физико-химические показатели синтезированных аддуктов, их строение было подтверждено методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Показано, что полученные аддукты при определенных концентрациях могут быть использованы в качестве депрессаторов для дизельных топлив.

ЛИТЕРАТУРА

- Holbova E., Hrivnak J. Diels-Alder reaction of alkylcyclopentadienes and dienophiles of the acryl type. II. Reactions with methyl vinyl ketone // *Chemical Papers*, 1969. Vol. 23. N 8. Pp. 611–615.
- Letourneau J. E., Wellman M. A., Burnell D. J. Diels-Alder Reactions of 5-Alkyl-1,3-cyclopentadienes // *J. Org. Chem.*, 1997. Vol. 62. N 21. Pp. 7272–7277.
- Liu P.-Y., Yong W., Cory P., Thornton P. D. Facial Selectivity in the Diels-Alder Reactions of 2,2-Disubstituted Cyclopent-4-ene-1,3-dione Derivatives and a Computational Examination of the Facial Selectivity of the Diels-Alder Reactions of Structurally Related Dienes and Dienophiles // *European Journal of Organic Chemistry*, 2012. N 6. Pp. 1186–1194.
- Levandowski B. J., Raines R. T. Click Chemistry with Cyclopentadiene // *Chem. Rev.*, 2021. Vol. 121. N 12. Pp. 6777–6801.
- Payette J., Yamamoto H. Regioselective and Asymmetric Diels-Alder Reaction of 1- and 2-Substituted Cyclopentadienes Catalyzed by a Brønsted Acid Activated Chiral Oxazaborolidine // *J. Amer. Chem. Soc.*, 2007. Vol. 129. N 31. Pp. 9536–9537.
- Yoon H. J., Chung W. S., Jang B. B. Photochemical Intramolecular Diels-Alder Reactions of 1-Substituted Cyclopentadienes by Triplex Formation // *ChemInform*, 2010. Vol. 27. N 19. Pp. 1996–1999.
- Yoon H. J., Chung W. S., Jang B. B., Chae W. K. Photochemical Intramolecular Diels-Alder Reactions of 1-Substituted Cyclopentadienes by Triplex Formation // *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 1995. Vol. 16. Pp. 792–793.
- Gielsing R. G., Klunder A. J. Immobilized cyclopentadiene in the Diels Alder/retro-Diels Alder concept // *arXiv*, 2004. N 2. Pp. 161–167.
- Tia R., Asempa E., Evans A. Computational Studies of the Reactivity, Regio-Selectivity and Stereo-Selectivity of Pericyclic Diels-Alder Reactions of Substituted Cyclobutenones // *Journal of Theoretical and Computational Sciences*, 2014. Vol. 1. N 3. Pp. 114–119.
- Levandowski B. J., Zou L., Houk K. N. Schleyer hyperconjugative aromaticity and Diels – Alder reactivity of 5-substituted cyclopentadienes // *Computational Chemistry*, 2016. Vol. 37. N 1. Pp. 117–123.
- Mellor J. M., Webb C. Stereochemistry of the Diels – Alder reaction: reaction of dienophiles with cyclopentadiene and methylcyclopentadiene // *Journal of the Chemical Society. Perkin Transactions II*, 1974. Vol. 1. N 2. Pp. 26–31.
- Sannikov O., Eric Y., Pinto M., Saunders P. Introducing Complex NMR Mixtures at the Undergraduate Level: Isomerization, Separation and Analysis of the Diels-Alder Adducts from the Reaction of Methylcyclopentadiene and Maleic Anhydride (Part II) // *Journal of Laboratory Chemical Education*, 2020. Vol. 8. N 3. Pp. 39–80.
- Chung L., Yong D. M., Wang B. Synthesis and Thermal Properties of Derivatives of High Density Caged Hydrocarbon // *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2014. Vol. 22. N 2. Pp. 144–147.
- Levandowski B. J., Abularrage N. S., Raines R. Geminal repulsion disrupts Diels – Alder reactions of geminally substituted cyclopentadienes and 4*H*-pyrazoles // *Tetrahedron*, 2021. Vol. 91. N 2. Pp. 132160–132168.
- Zhuping F., Chen L., Yang H., Gann E., Chesman A. Alternating 5,5-Dimethylcyclopentadiene and Diketopyrrolopyrrole Copolymer Prepared at Room Temperature for High Performance Organic Thin-Film Transistors // *J. Amer. Chem. Soc.*, 2017. Vol. 139. N 24. Pp. 8094–8097.
- Гасанов А. Г., Гурбанова Ф. С., Джафаров Р. П., Фарзализаде О. М. Оптимизация процесса каталитического алкилирования циклопентадиена циклогексильным спиртом // *Мир нефтепродуктов*, 2022. №2. С. 11–19.
- Gasanov A. G., Qurbanova F. S., Ayyubov I. H. Ionic liquids in the reaction of diene synthesis // *Processes of petrochemistry and oil refining*, 2021. N 4. Pp. 506–518.
- Gasanov A. G., Memmedova A. M., Ayyubov I. H. Alkylation of cyclopentadiene with aliphatic one- and diatomic alcohols C₂-C₆ series // *PPOR*, 2020. N 4. Pp. 399–405.
- Gasanov A. G., Qurbanova F. S., Ayyubov I. H. Current state of research in the field of maleic anhydride esterification with alcohols // *PPOR*, 2022. N 3. Pp. 347–357.
- Qurbanova F. S. The mechanism of the reaction of cyclopentadiene alkylation with cyclohexyl alcohol // *Proceedings of Azerbaijan Higher Technical Educational Institutions*, 2022. Vol. 24. N 4. Pp. 24–29.

Поступила в редакцию 14.03.2023 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2023.2.6

**APPLICATION OF ALKYL CYCLOPENTADIENES
IN THE REACTION OF DIENE SYNTHESIS**

© F. S. Gurbanova, A. G. Gasanov, S. F. Ahmedbekova

*Institute of Petrochemical Processes,
Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan
30 Khojaly Avenue, AZ1025 Baku, Republic of Azerbaijan.**Email: fidanqurbanzadeh@gmail.com*

This article provides an overview of the results of scientific research in the field of application of alkylated (cycloalkylated, arylated) substituted cyclopentadiene in the diene synthesis reaction, better known in the scientific literature as the Diels-Alder reaction. It should be noted that this reaction, discovered in 1928 by German research chemists Otto Diels and Kurt Alder, has not lost its practical relevance to this day, despite its more than a century of history. The diene synthesis reaction is a universal method for the preparation of six-membered carbo- and heterocyclic compounds, which are widely used in various fields of industry and agriculture, as well as in various areas of everyday life. Diene condensations involving cyclopentadiene have been studied quite extensively, while diene condensation reactions involving alkyl substituted cyclopentadiene still require a more detailed approach and continued research in this area, the search for new areas of application of the obtained adducts creates good prerequisites for systematic research in this area. Interest in these studies is also expanded due to the fact that alkylated derivatives of cyclopentadiene, unlike cyclopentadiene itself, have a higher reactivity, which is associated with the presence of electron-donating alkyl groups in their molecules, which increase the electron density in the cyclopentadiene core, thereby contributing to a more fast and easy reactions of diene synthesis with their participation. The paper also shows the results of the authors' own research carried out in the laboratory "Cycloolefins" of the Institute of Petrochemical Processes.

Keywords: cyclopentadiene, alkylated cyclopentadienes, diene synthesis reactions, Diels-Alder reaction, enantioselectivity.

Received 14.03.2023.