

На правах рукописи



**Гилязов Руслан Римович**

**Алюминациклопентаны в реакции с альдегидами, кетонами и  
эфирами карбоновых кислот**

02.00.03. – Органическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

**Уфа 2009**

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук  
Институте нефтехимии и катализа РАН

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент  
**Хафизова Лейла Османовна**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
**Талипов Рифкат Фоатович**

кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник  
**Муслимов Забир Сабирович**

Ведущая организация: **Учреждение Российской академии наук  
Институт органической химии  
Уфимского научного центра РАН**

Защита диссертации состоится "14" апреля 2009 года в 14.00 ч на заседании диссертационного совета в Учреждении Российской академии наук Институте нефтехимии и катализа РАН по адресу: 450075, Уфа, проспект Октября, 141. Тел./ факс: (3472) 312750. E-mail: [ink@anrb.ru](mailto:ink@anrb.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института нефтехимии и катализа РАН и на сайте [www.anrb.ru/ink](http://www.anrb.ru/ink)

Автореферат разослан "      " марта 2009 года.

Ученый секретарь диссертационного  
совета, доктор химических наук,  
профессор

 **Булгаков Р.Г.**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** В последние 15-20 лет благодаря внедрению методов металлокомплексного катализа в химию алюминийорганических соединений (АОС) удалось разработать новые реакции и методы синтеза ранее неописанных классов АОС – алюминачиклопентанов, алюминачиклопентенов, алюминачиклопропанов, алюминачиклопропенов, алюминачиклопента-2,4-диенов и макроциклических АОС, путем каталитического циклоалюминирования (реакция Джемилаева) олефинов, диенов и ацетиленов с помощью  $R_3Al$ ,  $AlCl_3$  с участием комплексных Ti- и Zr- содержащих катализаторов.

В меньшей степени изучены реакционная способность и химические превращения упомянутых выше классов АОС. Синтетическая привлекательность этих реакций связана с возможностью получения из доступных олефинов, диенов и ацетиленов в одну препаративную стадию большого ассортимента практически важных и полезных для органического синтеза соединений, например, циклопропанов, циклобутанов, макрокарбоциклов, гетероциклов, 1,4-бутандиолов, 1,3-диенов, в том числе природной структуры. Эти примеры каталитических превращений непредельных соединений через стадию получения металлоциклов свидетельствуют о большом синтетическом потенциале циклических АОС.

К началу наших исследований в литературе отсутствовали сведения, касающиеся реакции пятичленных АОС, в частности, 2- и *транс*-3,4-замещенных алюминачиклопентанов (АЦП) с карбонильными соединениями и эфирами карбоновых кислот, между тем, подобные реакции широко исследованы на примере ациклических АОС.

Реализация запланированной программы работ позволила бы осуществить, как мы предположили, синтез практически важных циклопентанолов, эфиров циклопентанкарбоновых кислот, 1,4-бифункциональных мономеров и замещенных высших первичных, вторичных и

третичных спиртов в одну препаративную стадию, исходя из олефинов и простейших АОС.

В связи с этим, изучение реакции алюминачиклопентанов с карбонильными соединениями и эфирами карбоновых кислот, направленное на разработку перспективных методов синтеза важных мономеров, является актуальной задачей.

**Цель исследования.** Изучение взаимодействия замещенных алюминачиклопентанов с карбонильными соединениями и эфирами карбоновых кислот с целью разработки перспективных для практического применения препаративных методов синтеза циклопентанолов, эфиров циклопентанкарбоновых кислот, 1,4-бифункциональных мономеров и высших спиртов, исходя из простейших олефинов и комплексных Zr-содержащих катализаторов.

Работа выполнена в соответствии с планами НИР Института нефтехимии и катализа РАН по теме: “Металлокомплексный катализ в химии металлоорганических соединений непереходных металлов” [01.200.204378].

**Научная новизна.** Разработан одnoreакторный метод превращения олефинов в соответствующие 1,5-пентандиолы заданной структуры через стадию получения *in situ* 3- и *транс*-3,4-замещенных алюминачиклопентанов.

Установлено, что реакция альдегидов и кетонов с алюминачиклопентанами проходит путем внедрения карбонильных соединений по активной Al-C связи с наименее экранированной стороны исходного пятичленного АОС, что приводит к получению высших вторичных и третичных спиртов с высокой региоселективностью.

Разработан эффективный метод синтеза циклопентанолов, основанный на взаимодействии алюминачиклопентанов, полученных *in situ* из олефинов и Et<sub>3</sub>Al под действием катализатора Cr<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, с эфирами карбоновых кислот (муравьиной, уксусной и пропионовой).

Установлено, что наиболее высокие выходы циклопентанолов удается получить при использовании этилформиата. В опытах с другими эфирами карбоновых кислот выходы соответствующих циклопентанолов заметно снижаются.

Карбоциклизация 3- и *транс*-3,4-замещенных алюминачиклопентанов с помощью диэтилоксалата под действием Cu-содержащих катализаторов происходит с образованием соответствующих эфиров 1-гидроксициклопентанкарбоновых кислот с высокими выходами, что открывает эффективный путь синтеза функционально замещенных циклопентанолов в одну препаративную стадию, исходя из олефинов, триалкил- и алкилгалогеналанов с использованием в качестве катализаторов соединений Zr, Ni и Cu.

Установлено, что наиболее активными катализаторами взаимодействия АЦП с карбонильными соединениями являются комплексы Ni, а для осуществления карбоциклизации АЦП с эфирами карбоновых кислот следует применять соли и комплексы меди.

**Практическая ценность работы.** На основе алюминачиклопентанов разработаны препаративные методы синтеза перспективных для применения ациклических вторичных и третичных спиртов, замещенных 1,5-пентандиолов, циклопентанолов, эфиров 1-гидроксициклопентанкарбоновых кислот, которые могут найти применение в фармацевтической, косметической, текстильной, пищевой, лакокрасочной отраслях промышленности, а также производстве антифризов, гидравлических жидкостей.

**Апробация работы.** Основные положения работы представлены на конференции молодых ученых, аспирантов и студентов (Уфа-2002); III молодежной школе-конференции по органическому синтезу «Органический синтез в новом столетии» (Санкт-Петербург, 2002); XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 2003); V Российской конференции с участием стран СНГ «Научные основы приготовления и технологии катализаторов»; IV Российской конференции с участием стран СНГ

«Проблемы дезактивации катализаторов» (Омск 2004); II конкурсе научных работ молодых ученых и аспирантов УНЦ РАН и АН РБ (Уфа 2004); XV<sup>th</sup> FECHEM Conference on Organometallic Chemistry (Zuerich 2003); XVI FECHEM Conference on Organometallic Chemistry (Budapest 2005).

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 3 статьи, 7 тезисов докладов, получено 3 патента РФ.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора на тему “Синтез циклических алюминий- органических соединений”, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы (97 наименований), изложена на 131 страницах машинописного текста, содержит 16 схем, 6 таблиц, 2 рисунка.

*Автор выражает признательность д.х.н., проф. Ибрагимову А.Г. за постоянное внимание, поддержку при выполнении работы и обсуждение научных результатов.*

## Основное содержание работы

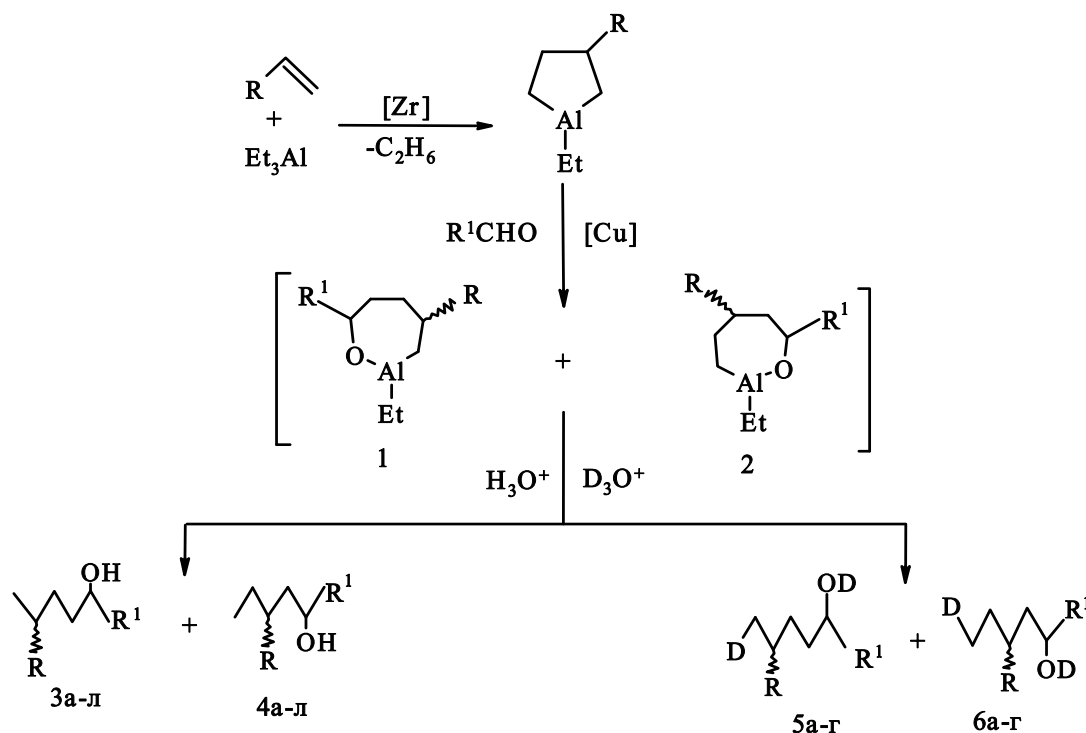
**1. Алюминациклопентаны в синтезе ациклических вторичных и третичных спиртов с помощью триалкил- и алкилгалогеналанов.**


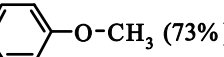
Открытие реакции<sup>1</sup> циклоалюминирования  $\alpha$ -олефинов под действием каталитических количеств  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$  или  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  положило начало развитию нового направления в химии АОС – однореакторному синтезу алюминацикланов, которые без предварительного выделения легко могут быть превращены в карбо- и гетероциклы, сопряженные диены, в том числе изопреноидной структуры. В продолжение этих исследований, а также с целью разработки эффективных однореакторных методов синтеза вторичных и третичных спиртов, исходя из олефинов и триалкилаланов, нами изучены каталитические превращения получаемых *in situ* АЦП с альдегидами и кетонами под действием солей и комплексов переходных металлов.

<sup>1</sup>Джемилев У.М. и др. Изв АН СССР. Сер. хим., 1989, 207

На примере взаимодействия 1-этил-3-(*n*-гексил)алюминациклопентана с эквимольным количеством масляного альдегида (20-22°C, 10 мол % CuCl, 8 ч) установлено, что после гидролиза реакционной массы образуется смесь региоизомерных вторичных спиртов, состоящая из диастереомерных 7-метилтридекан-4-олов **3а** и 6-этилдодекан-4-олов **4а** в соотношении **3а** : **4а** = 55 : 45 (ГЖХ) с общим выходом ~ 80% (схема 1).

Схема 1



- а: R = *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, R<sup>1</sup> = *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (80%); б: R = *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, R<sup>1</sup> = *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (78%); в: R = *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, R<sup>1</sup> = Ph (74%);  
г: R = *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, R<sup>1</sup> = *n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> (76 %); д: R = *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, R<sup>1</sup> =  (76%);  
е: R = *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, R<sup>1</sup> =  (73%); ж: R = *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R<sup>1</sup> = *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (82%);  
з: R = *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R<sup>1</sup> = *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (81%); и: R = *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R<sup>1</sup> = *n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> (77%); к: R = *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R<sup>2</sup> = Ph (76%);  
л: R = *n*-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, R<sup>1</sup> = *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (75%).

Соотношение *трео*-/*эритро*- диастереомеров в целевых продуктах **3а** и **4а** составляет ~ 1 : 1 ( по данным ЯМР <sup>13</sup>C ).

Из числа испытанных комплексов и солей переходных металлов (Cu, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Zr, Rh) соединения Cu проявляют наибольшую активность в указанной выше реакции. Роль медьсодержащих катализаторов заключается, вероятно, в активировании исходных альдегидов за счет комплексообразования с карбонильной группой, а также в образовании интермедиатных купратных

реагентов путем переметаллирования исходных АЦП с помощью соединений Cu. Последующее взаимодействие карбонильной группы с активной медь-углеродной связью и переметаллирование интермедиатных оксокупратных реагентов соединениями алюминия приводит к региоизомерным циклогепта-2-окс-1-аланам **1a** и **2a**, гидролиз которых дает целевые продукты **3a** и **4a**.

При замене соединений Cu на фосфиновые комплексы Pd или Ni в качестве катализатора суммарный выход региоизомерных спиртов **3a**, **4a** составляет 40 - 65 %. Выход целевых продуктов зависит как от природы катализатора, так и структуры растворителя. Так, общий выход 7-метилтридекан-4-ола **3a** и 6-этилдодекан-4-ола **4a** достигает 80 % при проведении реакции с участием катализатора CuCl (10 мол %) за 8 ч при температуре 20-22°C в гексане. В диэтиловом эфире или ТГФ в присутствии катализатора CuCl данная реакция проходит с образованием целевых продуктов **3a**, **4a** с выходом 11-25 %. Проведение реакции в ТГФ под действием двухкомпонентного катализатора Ni(acac)<sub>2</sub> + 2Ph<sub>3</sub>P способствует повышению выхода **3a** и **4a** до 65%. Без катализатора реакция не идет.

Дейтеролиз реакционной массы 8-10 % DCl/D<sub>2</sub>O приводит к 7-дейтерометилтридекан-4-олу **5a** и 6-дейтероэтилдодекан-4-олу **6a** (~ 3:2), что свидетельствует об образовании в условиях реакции 2-оксоалюминациклопентанов **1** и **2**.

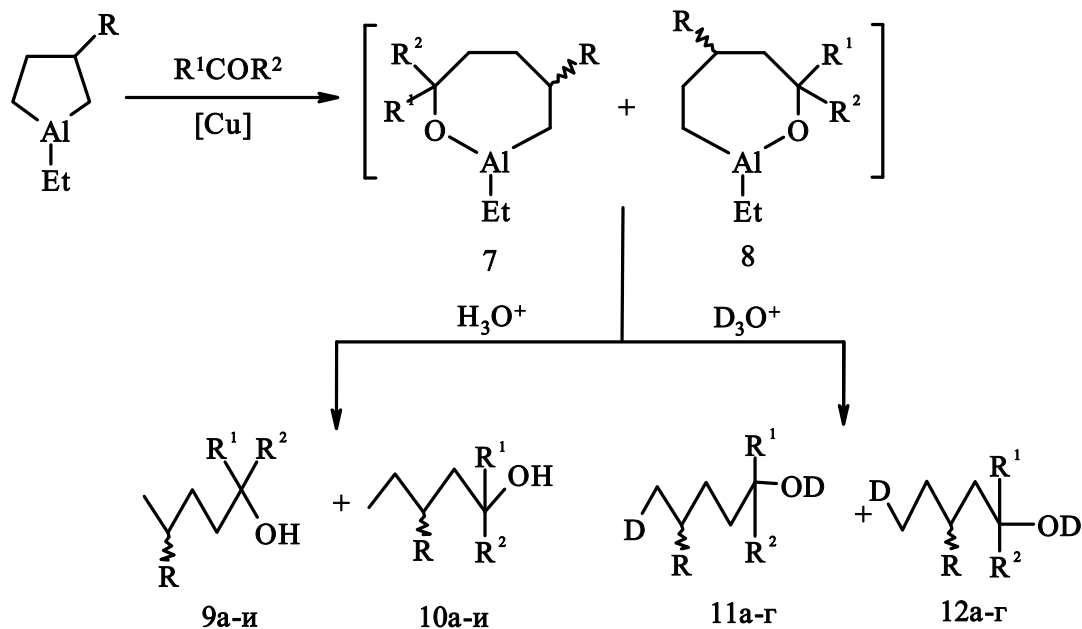
Разработанный способ получения вторичных спиртов, исходя из α-олефинов через стадию предварительного получения *in situ* АЦП, имеет общий характер и позволяет вовлечь в реакцию с 1-этил-3-(*n*-алкил)алюминациклопентанами алкил-, *изо*-алкил-, фурил- и арилзамещённые альдегиды с получением целевых спиртов с достаточно высокими выходами (схема 1).

Обнаружили, что по аналогии с альдегидами под действием солей одновалентной меди АЦП активно реагируют с кетонами различной структуры с образованием соответствующих третичных спиртов. Так, реакция алкил-, фенилзамещённых и ненасыщенных ациклических кетонов с 1-этил-3-(*n*-

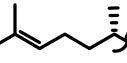


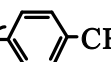
гексил)алюминациклопентаном в присутствии 10 мол % CuCl (20-22 °С, 8 ч) приводит к региоизомерным третичным спиртам 9 : 10 ~ 3 : 2 с общим выходом 75-85 % (схема 2).

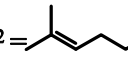
Схема 2

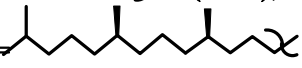


а: R = *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub> (80%); б: R = *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (80%);

в: R = *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, R<sup>1</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (76%); г: R = *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> =  (76%);

д: R = *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (82%); е: R = *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> =  (78%);

ж: R = *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> =  (77%);

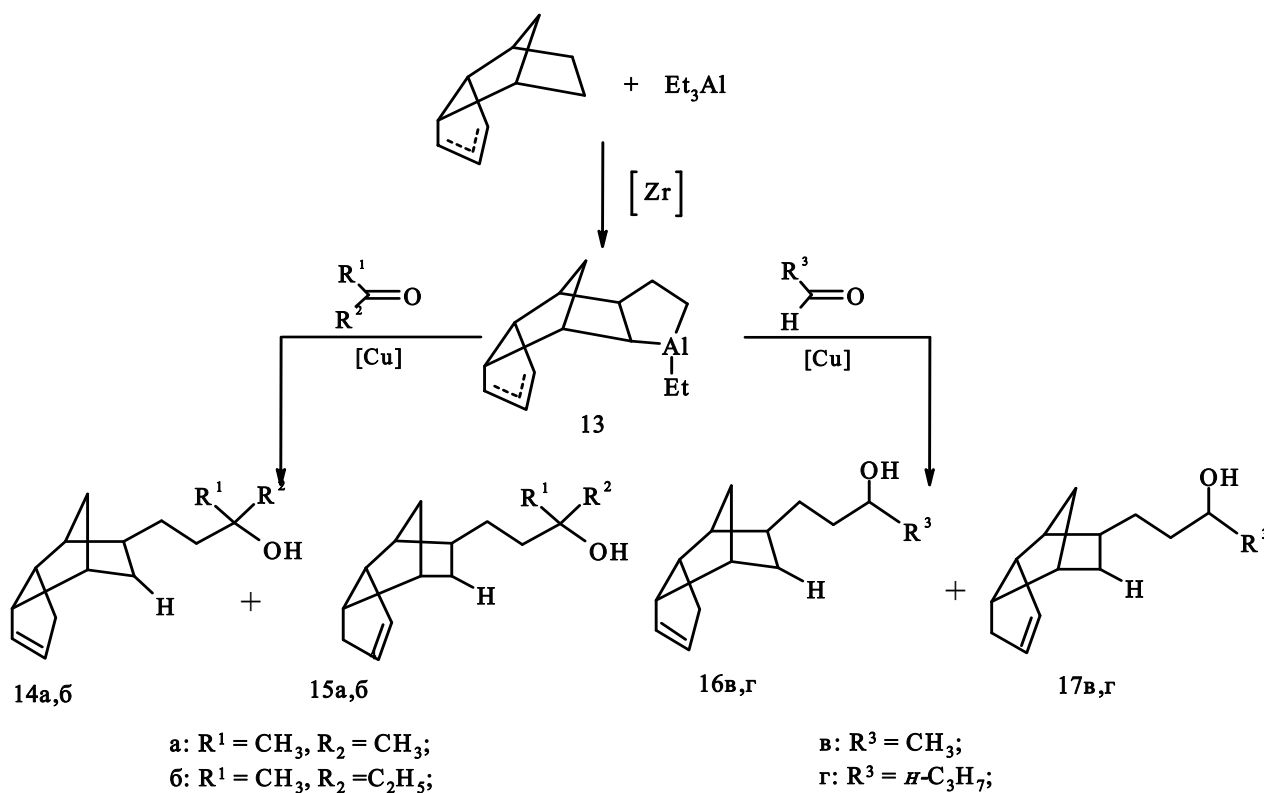
з: R = *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> =  (74%);

и: R = *n*-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (75%).

На примере взаимодействия 1-этил-3-(*n*-гексил)алюминациклопентана с метилэтилкетонем показано, что общий выход и соотношение диастереомерных третичных спиртов 9б и 10б зависят, главным образом, от природы катализатора и растворителя. Каталитическую активность в реакции кетонов с АЦП проявляют соединения Cu, Ni и Pd. В отсутствие катализатора реакция не идет. Присоединение карбонильной группы идет преимущественно по наименее экранированной Al-C связи, наиболее удаленной от алкильного заместителя в исходном АЦП.

Эти данные позволили предположить, что региоселективность реакции может быть высокой для АЦП, содержащих объемные заместители при одном из углеродных атомов, связанных с атомом Al. Это предположение нашло экспериментальное подтверждение при проведении реакции с кетонами или альдегидами на примере 2,3-дизамещенных АЦП 13, полученных *in situ* циклоалюминированием *эндо*-дициклопентадиена с помощью Et<sub>3</sub>Al в присутствии катализатора Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>. При взаимодействии АЦП 13 с ацетоном образуется смесь третичных спиртов, состоящая из *экзо*-9- $\alpha,\alpha$ -диметилпропанол-*эндо*-трицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]дец-3-ена 14а и *экзо*-8- $\alpha,\alpha$ -диметилпропанол-*эндо*-трицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]дец-3-ена 15а в соотношении ~ 5:1. Как видно, АЦП 13 взаимодействует с альдегидами или кетонами в присутствии катализатора CuCl с преимущественным присоединением карбонильной группы по связи Al-C, наиболее удаленной от объемного заместителя (схема 3).

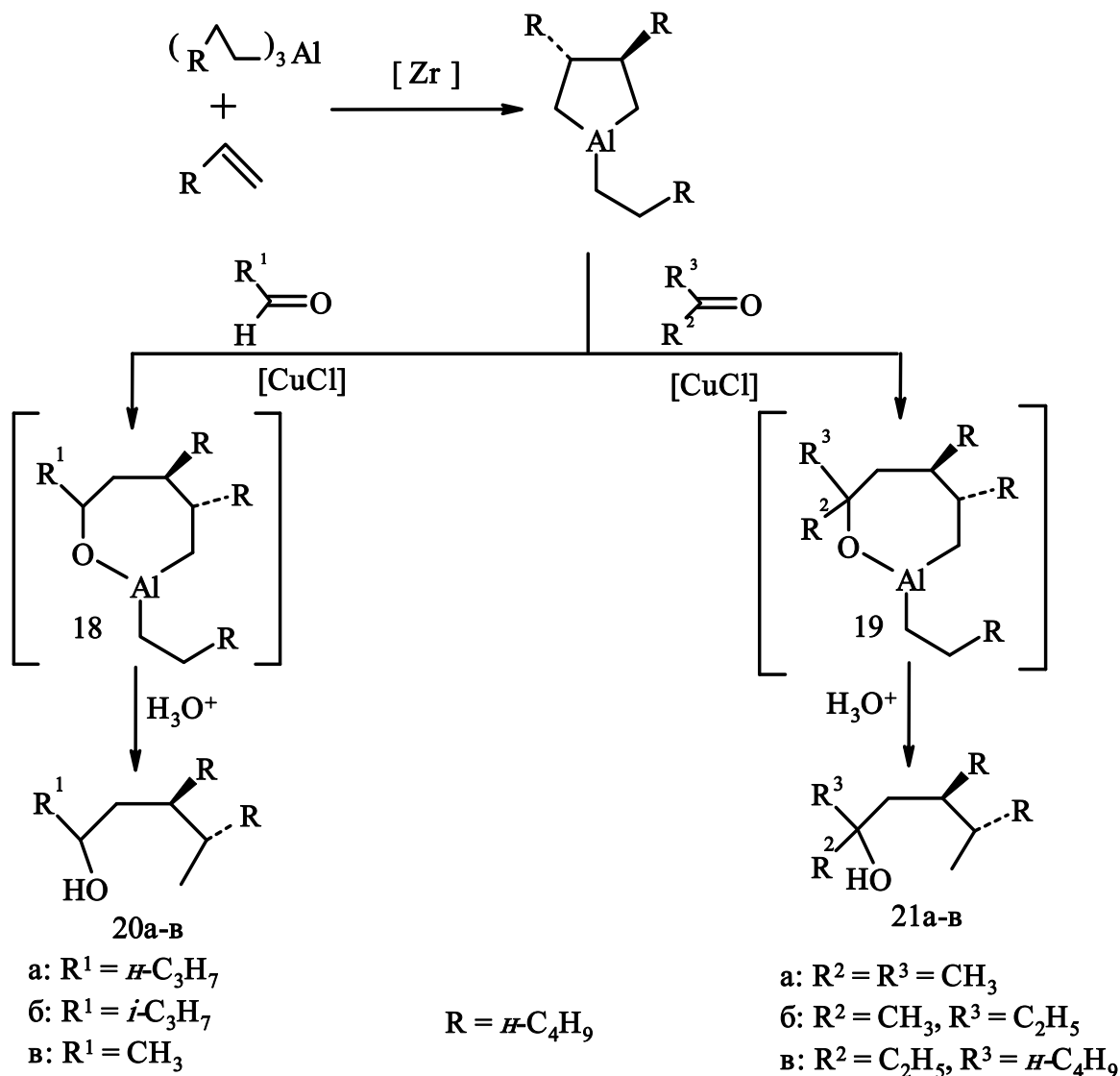
Схема 3



В реакцию с карбонильными соединениями с высокой селективностью вовлечены АЦП с симметрично расположенными заместителями. На примере

взаимодействия 1-(*n*-гексил)-*транс*-3,4-ди(*n*-бутил)алюминациклопентана с альдегидами и кетонами в углеводородных растворителях установлена возможность синтеза индивидуальных вторичных **20** и третичных **21** спиртов в условиях (CuCl 10 мол %, 20-22 °С, 8 ч, растворитель – гексан) (схема 4).

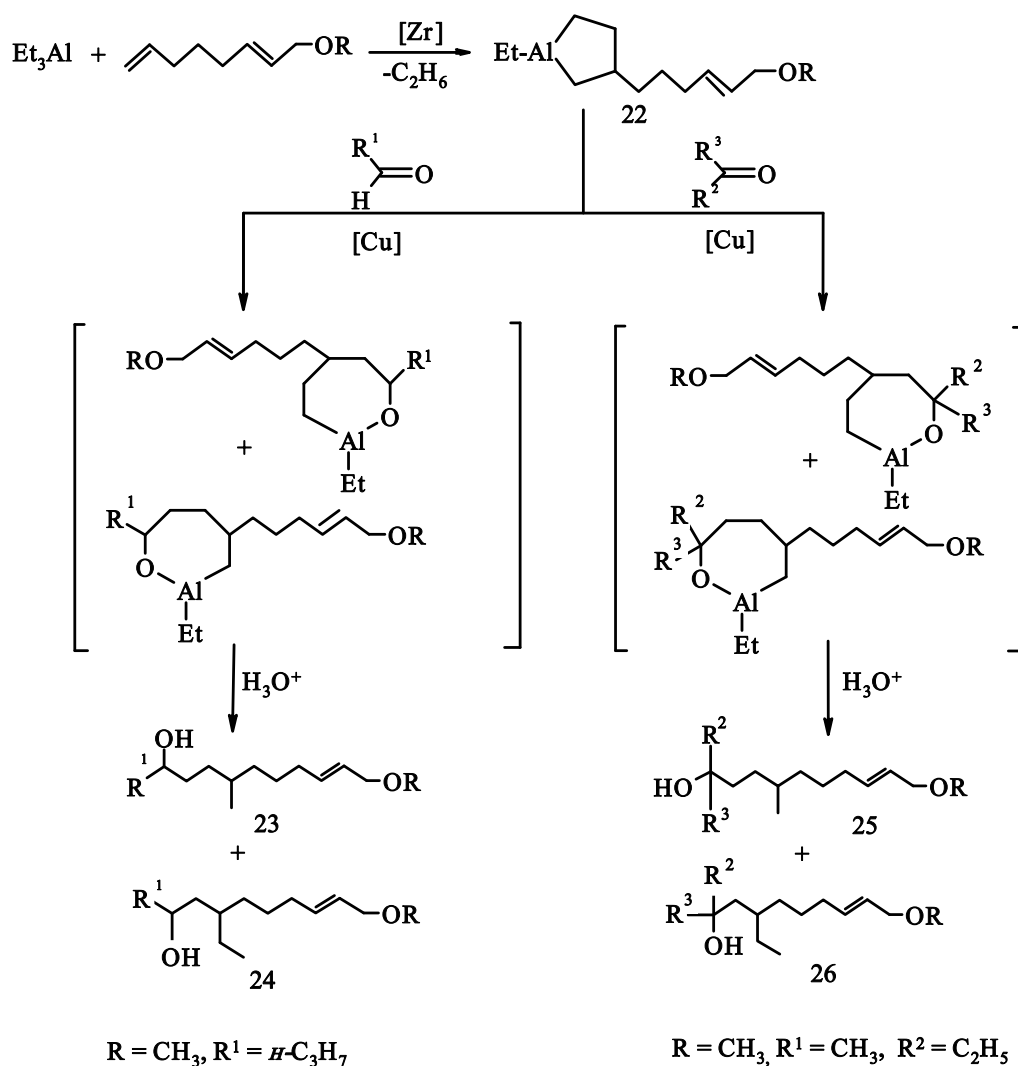
Схема 4



В то же время, 1-этил-*транс*-3,4-ди(*n*-алкил)алюминациклопентаны, полученные циклоалюминированием  $\alpha$ -олефинов с помощью двухкомпонентного реагента  $EtAlCl_2-Mg$  и катализатора  $Cr_2ZrCl_2$  или  $ZrCl_4$  в растворе ТГФ, вступают в реакцию с альдегидами и кетонами с образованием вторичных и третичных спиртов в присутствии Ni-содержащих катализаторов ( $NiCl_2$ ,  $NiCl_2+2Ph_3P$ ,  $Ni(acac)_2+2Ph_3P$ ) с выходами 45-50 %.

Функционально замещенный АЦП 22, полученный *in situ* из 1-метокси-2,7-октадиена и Et<sub>3</sub>Al под действием Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, реагирует с альдегидами и кетонами с образованием соответствующих вторичных и третичных спиртов 23-26 в найденных оптимальных условиях (CuCl 10 мол %, 20-22 °C, 9 ч, гексан) (схема 5).

Схема 5



Анализ спектров ЯМР <sup>13</sup>C позволил установить, что вторичные и третичные спирты, полученные из 3-алкилзамещенных АЦП, представлены в виде смесей *трео/эритро*-диастереомеров в соотношении ~ 1 : 1.

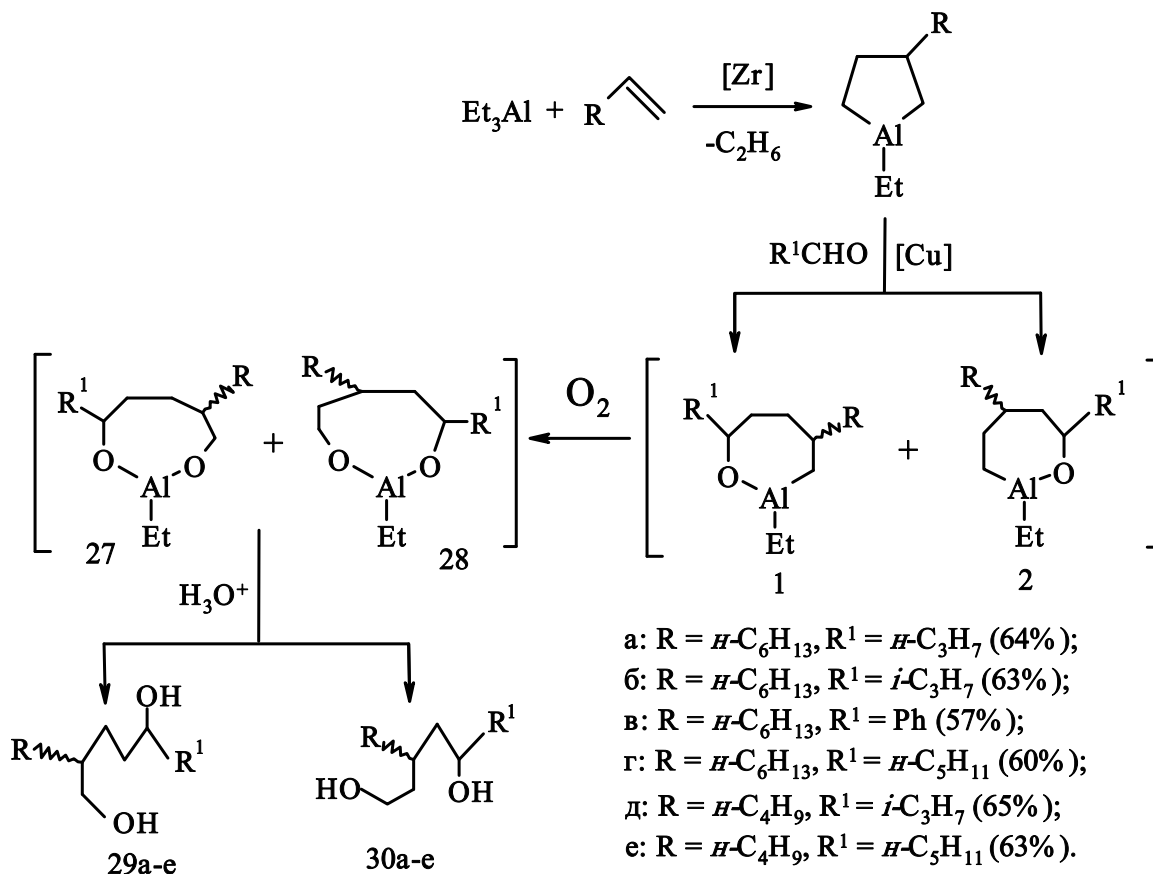
Разработанный способ открывает простой путь к синтезу в одну препаративную стадию ациклических спиртов различной структуры, исходя из α-олефинов, альдегидов и кетонов через стадию получения *in situ* АЦП.

## 2. Алюминациклопентаны в региоселективном синтезе ди-, три- и тетразамещенных 1,5-пентандиолов

На следующем этапе в развитие исследования реакции АЦП с карбонильными соединениями мы приступили к разработке препаративного метода синтеза ди-, три- и тетразамещенных 1,5-пентандиолов каталитическим взаимодействием алюминациклопентанов с альдегидами и кетонами с последующим окислением полученных оксоциклоалюминациклопентанов кислородом, надеясь на получение практически важных  $\alpha,\omega$ -бифункциональных мономеров.

На примере окисления кислородом региоизомерной смеси **1** и **2**, полученной взаимодействием 1-этил-3-(*n*-гексил)алюминациклопентана с масляным альдегидом в присутствии 10 мол % CuCl показали, что после гидролиза реакционной массы образуется смесь 2-гексил-1,5-октандиола **29a** и 3-гексил-1,5-октандиола **30a** в соотношении 55 : 45 с общим выходом 64 % (схема 6).

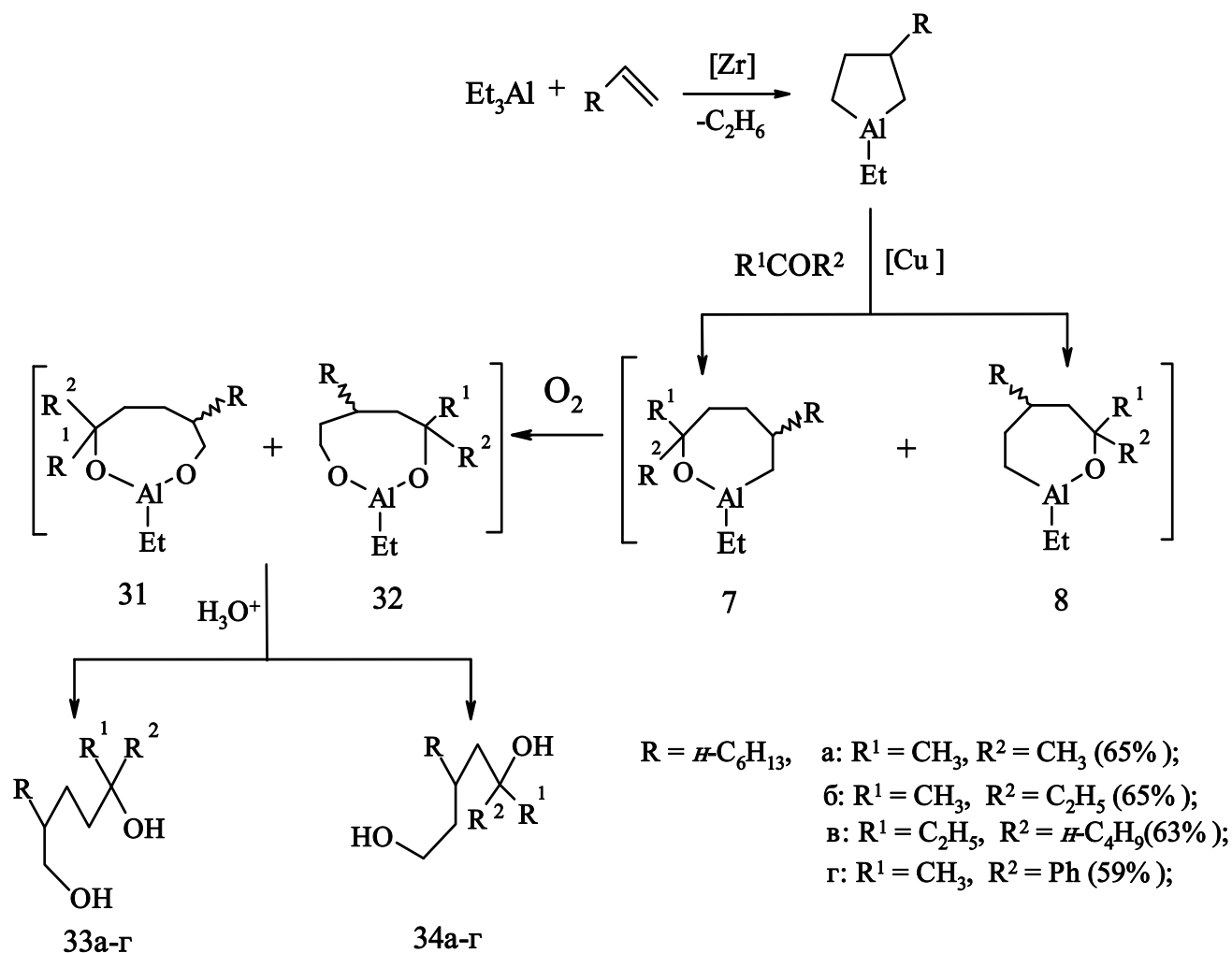
Схема 6



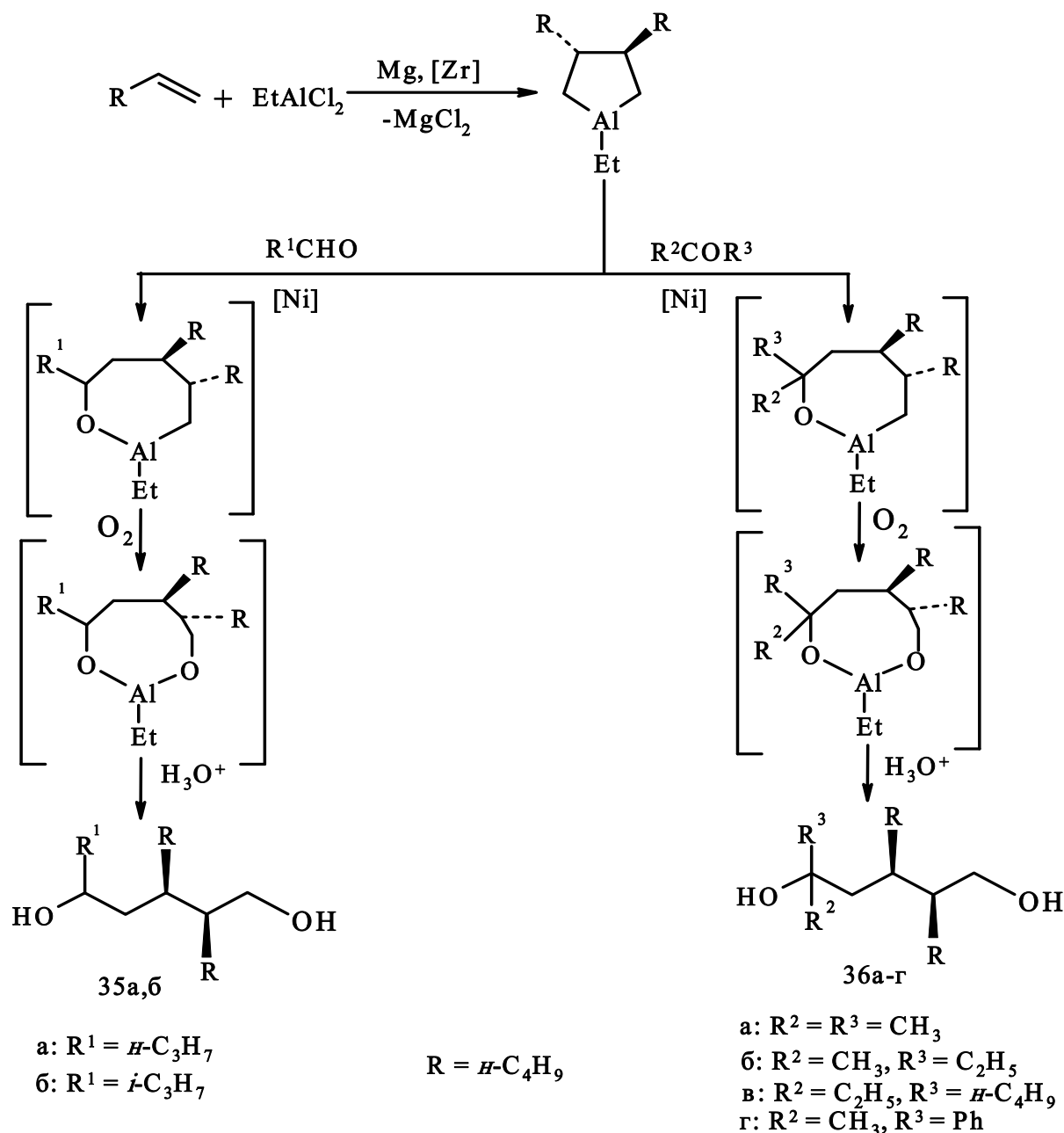
Реакция окисления циклогепта-2-окса-1-аланов **1** и **2** завершается за 5 ч при температуре 20-22 °С с образованием после гидролиза 2-гексил-1,5-октандиола **29а** и 3-гексил-1,5-октандиола **30а**.

При окислении циклогепта-2-окса-1-аланов, полученных *in situ* взаимодействием алюминачиклопентанов с кетонами в присутствии 10 мол % CuCl, образуются 1,1,4-триалкил-1,5-пентандиолы **33а-г** и 1,1,3-триалкил-1,5-пентандиолы **34а-г** (схема 7).

Схема 7



В описанных ранее условиях из циклогепта-2-окса-1-аланов в присутствии катализатора  $\text{Ni}(\text{асас})_2 + 2\text{Ph}_3\text{P}$  в ТГФ синтезировали 1-трео-3,4-триалкил-1,5-пентандиолы **35а,б** и 1,1-трео-3,4-тетраалкил-1,5-пентандиолы **36а-г** с общим выходом ~65% (схема 8).



Разработанная нами реакция последовательного превращения замещенных АЦП, синтезированных *in situ* из олефинов, алкилаланов и Zr-содержащих комплексных катализаторов, в моно- и бис-алюминаоксоцикланы реакцией с карбонильными соединениями, а затем окислением кислородом, открывает перспективный путь синтеза труднодоступных замещенных 1,5-пентандиолов, в том числе с заданной *транс*-конфигурацией заместителей.

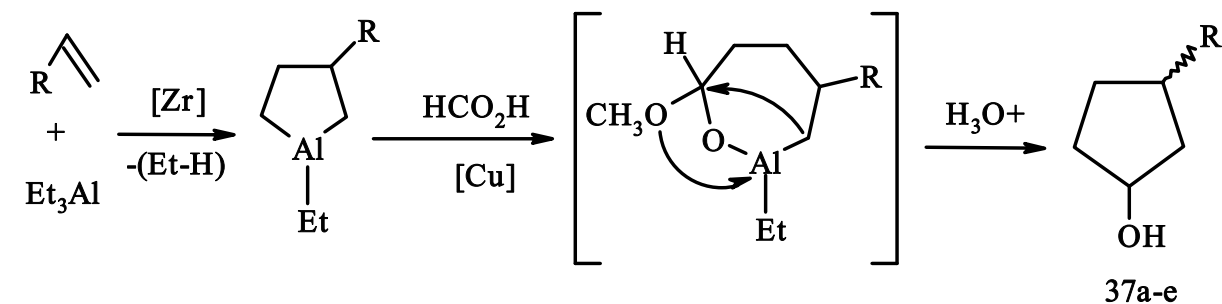
### 3. Алуминациклопентаны в синтезе замещенных циклопентанолов

В продолжение исследования реакции АЦП с карбонильными соединениями, а также с целью осуществления карбоциклизации пятичленных алюминийорганических соединений с помощью эфиров карбоновых кислот, мы изучили взаимодействие синтезированных нами алуминациклопентанов с эфирами моно- и дикарбоновых кислот с участием в качестве катализаторов солей и комплексов переходных металлов.

Предварительными экспериментами установили, что из числа испытанных в данной реакции соединений Cu, Zr, Ni, Pd наиболее высокую каталитическую активность, как и в случае с описанной в предыдущих главах реакцией АЦП с карбонильными соединениями, проявляют соли и комплексы Cu в углеводородных растворителях.

Установлено, что реакция 1-этил-3-(*n*-гексил)алуминациклопентана с метиловым эфиром муравьиной кислоты в присутствии 10 мол % CuCl в условиях (20-22 °С, 7 ч) приводит после гидролиза реакционной массы к 3-(*n*-гексил)циклопентанолу **37б** с выходом ~75 %. Механизм образования циклопентанолов **37** предусматривает формирование интермедиатного карбокатиона у *орто*-эфирного углеродного атома АОС, стабилизация которого сопровождается внутримолекулярной скелетной изомеризацией с образованием циклопентансодержащих алкоксидов алюминия, гидролиз которых дает целевые продукты **37** с выходами ~ 70- 80% (схема 9).

Схема 9



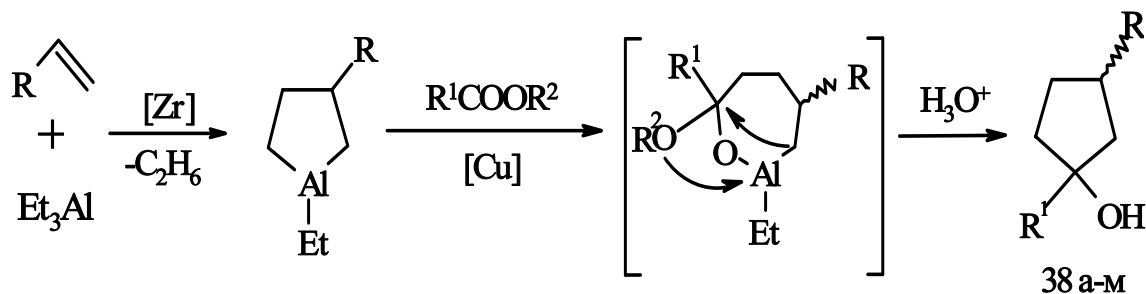
а: R = *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (76%); б: R = *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> (74%); в: R = 3-циклогексил (65%); г: CH<sub>2</sub>Ph (65%)



Использование в данной реакции эфирных растворителей (эфир, ТГФ, диоксан) приводит к снижению выхода целевых циклопентанолов **37** до 9-10 %.

Так же как с эфирами муравьиной кислоты АЦП активно реагируют с эфирами уксусной и пропионовой кислот, давая 1-метил-3-(*H*-алкил)циклопентанолы **38а-е** и 1-этил-3-(*H*-алкил)циклопентанолы **38ж-м** с несколько меньшими выходами (~ 70% и ~60 %) (схема 10).

Схема 10



а: R=H-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub> (70 %);

б: R=H-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub> (68 %);

в: R=H-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub> (68 %);

г: R=3-циклогексил, R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub> (67 %);

д: R=CH<sub>2</sub>Ph, R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub> (65 %);

е: R=H-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R<sup>2</sup>=*i*-C<sub>3</sub>H<sub>11</sub>, R<sup>1</sup>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (62 %);

ж: R=H-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, R<sup>2</sup>=*i*-C<sub>3</sub>H<sub>11</sub>, R<sup>1</sup>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (60 %);

з: R=H-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, R<sup>2</sup>=*i*-C<sub>3</sub>H<sub>11</sub>, R<sup>1</sup>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (58 %);

и: R=3-циклогексил, R<sup>2</sup>=*i*-C<sub>3</sub>H<sub>11</sub>, R<sup>1</sup>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (56 %);

к: R=CH<sub>2</sub>Ph, R<sup>2</sup>=*i*-C<sub>3</sub>H<sub>11</sub>, R<sup>1</sup>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (55 %)

Реакция 1-этил-3-(*H*-бутил)алюминациклопентана с метилацетатом в присутствии 10 мол % CuCl (20-22 °С, 7 ч) приводит после гидролиза реакционной массы к стереоизомерной смеси 1-метил-3-(*H*-бутил)циклопентанолов **38а** в соотношении *транс* : *цис* = 55 : 45 с общим выходом ~ 70%. При взаимодействии 1-этил-3-(*H*-бутил)алюминациклопентана с изоамиловым эфиром пропионовой кислоты в этих же условиях образуется стереоизомерная смесь 1-этил-3-(*H*-бутил)циклопентанолов **38е** в соотношении *транс* : *цис* = 53 : 47 с общим выходом ~ 62 %.

По аналогичной схеме проходит реакция 1-этил-3-(*H*-бутил)алюминациклопентана с этилацетатом в присутствии катализатора CuCl, приводящая в условиях (7 ч, 20-22 °С) к 1-метил-3-(*H*-бутил)циклопентанолу.

Разработанная реакция открывает удобный и эффективный путь к однореакторному синтезу циклопентанолов. Региоизомерные по положению

двойной связи тетрациклические АЦП 13, полученные циклоалюминированием *ЭНДО*-дициклопентадиена с помощью  $\text{Et}_3\text{Al}$  в присутствии катализатора  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$ , вступают в реакцию со сложными эфирами с образованием соответствующих циклических спиртов 39-42 с выходами ~45 % в условиях (катализатор  $\text{CuCl}$  10 мол %, температура 20-22 °С, 9 ч, растворитель - гексан) (схема 11).

Схема 11

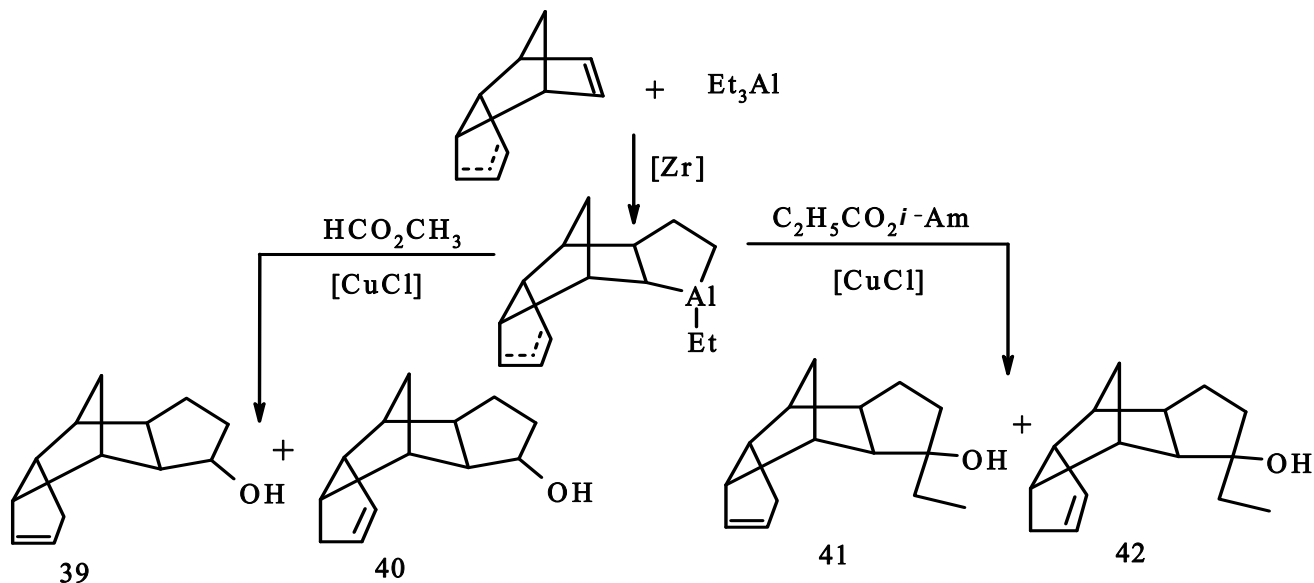
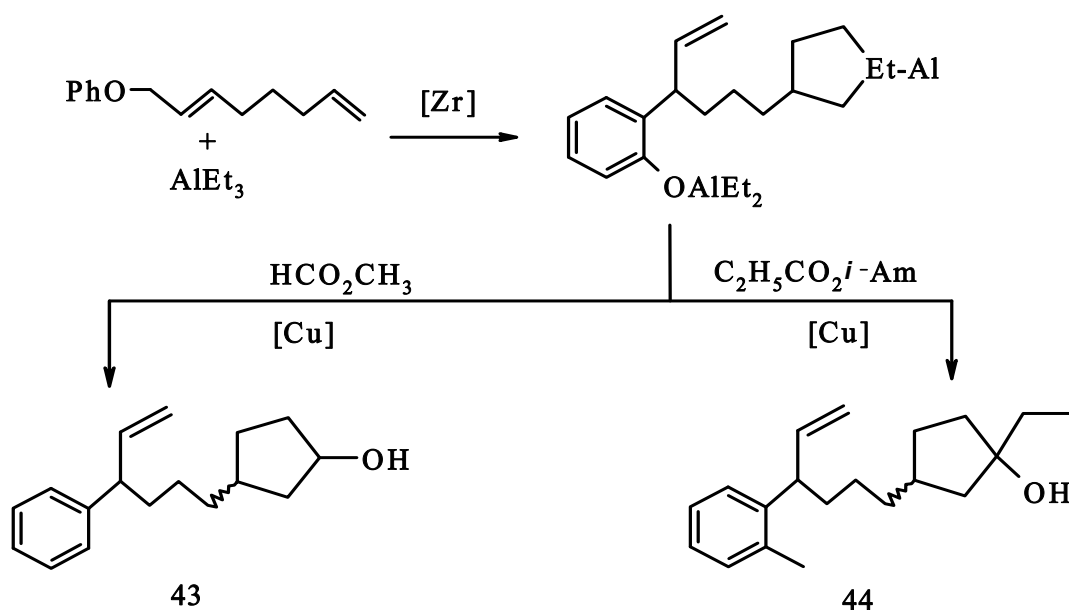


Схема 12

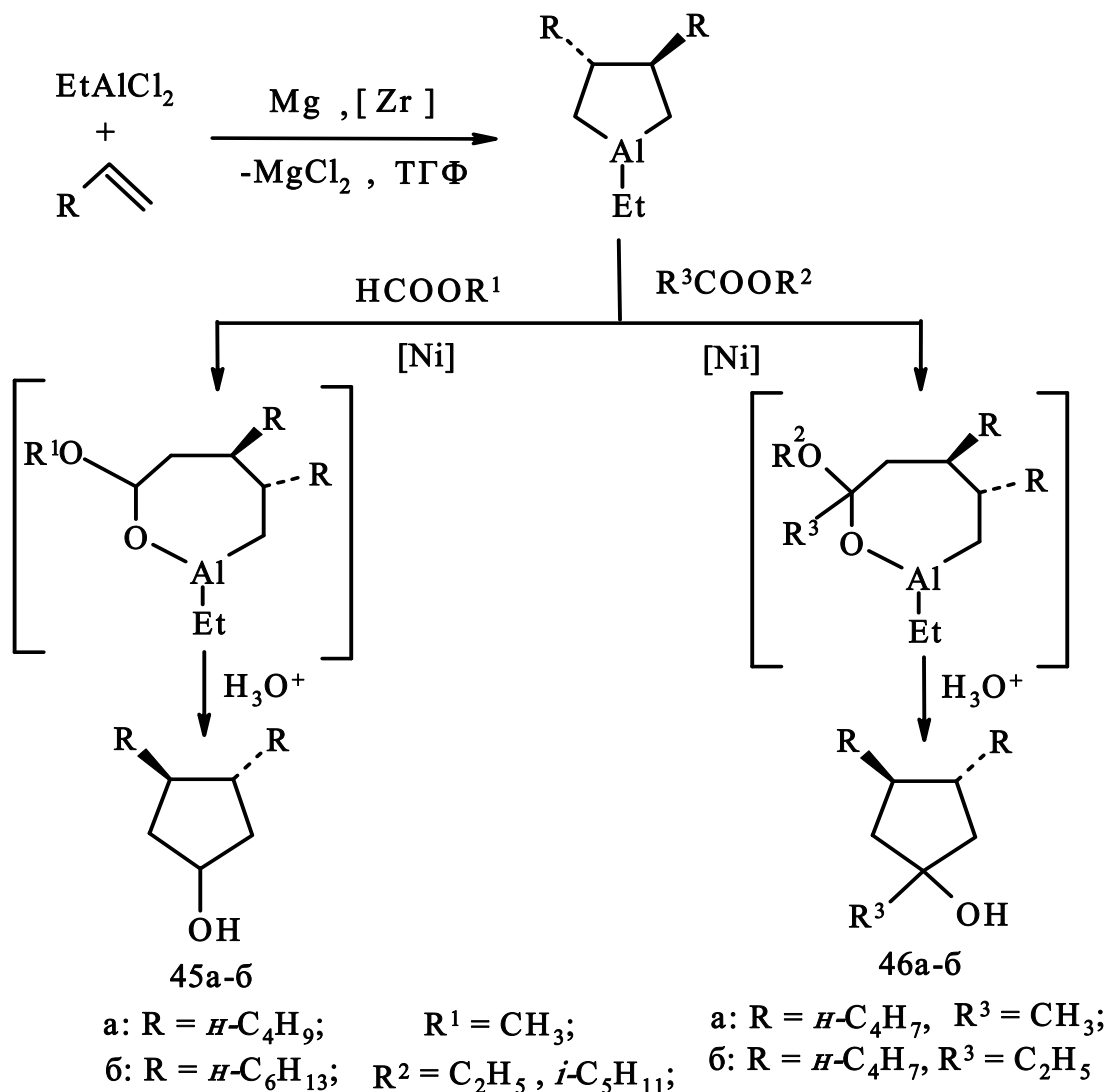


Функционально замещенный АЦП, полученный циклоалюминированием 1-фенокси-2,7-октадиена с помощью  $\text{Et}_3\text{Al}$  под действием катализатора

$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ , вступает в реакцию с эфирами карбоновых кислот с образованием циклопентанолов **43**, **44** с выходом  $\sim 40\%$  в условиях ( $\text{CuCl}$  10 мол %, 20-22 °С, 11 ч, гексан) (схема 12). При этом одновременно с карбоциклизацией происходит *o*-кляйзеновская перегруппировка, что приводит к *o*-замещенным фенолам.

В дальнейшем мы выяснили, что *транс*-3,4-дизамещенные АЦП, как и 3-замещенные АЦП, достаточно легко реагируют с эфирами карбоновых кислот, давая соответствующие циклопентанолы (схема 13).

Схема 13



Так, из 1-этил-*транс*-3,4-ди(*H*-алкил)-алюминациклопентана и эфиров карбоновых кислот в растворе ТГФ в присутствии катализатора  $\text{Ni}(\text{acac})_2 + 2\text{Ph}_3\text{P}$  (10 мол %) получили индивидуальные *транс*-3,4-ди(*H*-

алкил)циклопентанола **45**, 1-метил- и 1-этил-*транс*-3,4-ди(*н*-алкил)циклопентанола **46** с выходами 50-65%.

Таким образом, разработанная каталитическая реакция карбоциклизации АЦП с помощью эфиров карбоновых кислот позволяет *one pot* методом синтезировать циклопентанола заданной структуры из доступных олефинов и сложных эфиров карбоновых кислот через стадию получения *in situ* циклических АОС.

#### 4. Алюминациклопентаны в синтезе эфиров 1-гидроксициклопентан - карбоновых кислот.

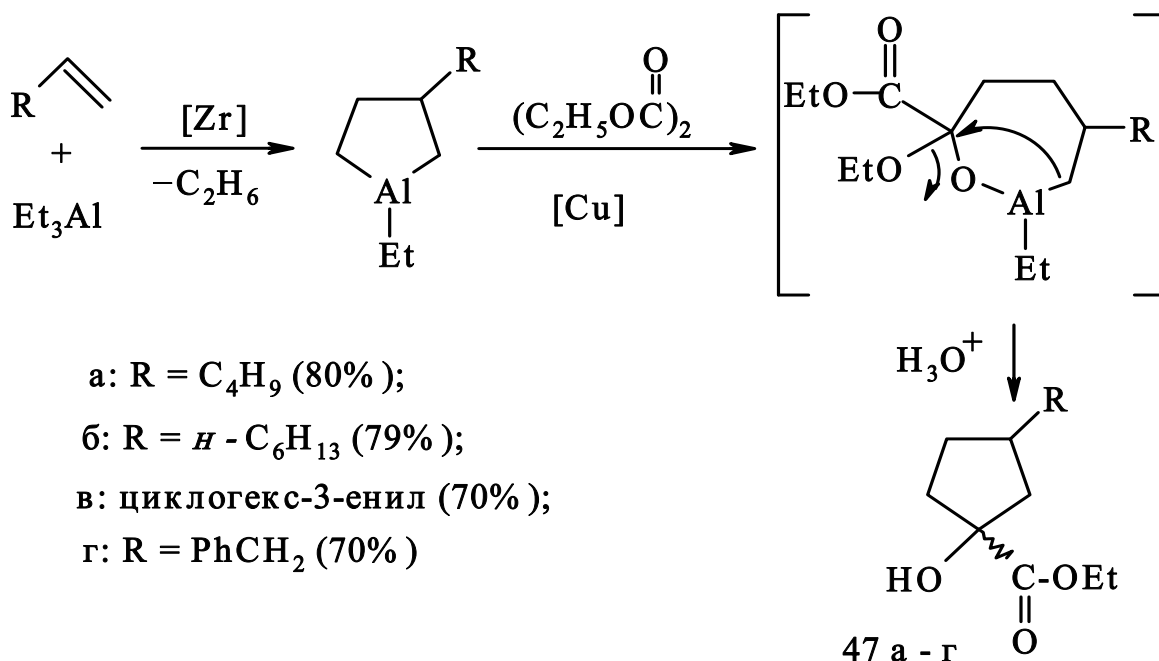
Полученные результаты по синтезу циклопентанолов каталитическим взаимодействием АЦП с эфирами монокарбоновых кислот (см. главу 3) позволили далее вовлечь в эту реакцию эфиры  $\alpha,\omega$ -дикарбоновых кислот.

Установлено, что 1-этил-3-(*н*-бутил)алюминациклопентан, полученный взаимодействием гексена-1 с эквимольным количеством  $\text{Et}_3\text{Al}$  под действием 5 мол % катализатора  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ , без предварительного выделения вступает в реакцию с диэтилоксалатом в присутствии 15 мол %  $\text{CuCl}$  (20 °С, 8 ч) с образованием после гидролиза реакционной массы этилового эфира 1-гидрокси-3-(*н*-бутил)циклопентанкарбоновой кислоты **49а** с выходом ~80 %. При проведении реакции в присутствии  $\text{CuBr}$  или  $\text{CuI}$ , в качестве катализатора, выход **47а** снижается до 70 %, соответственно. Выбор солей одновалентной меди в качестве катализатора обусловлен их высокой активностью в реакциях алюминациклопентанов с эфирами монокарбоновых кислот. Без катализатора реакция не идет (схема 14).

В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединения **47а** наблюдается расщепление сигналов, что указывает на образование стереоизомерных пар эфиров 1-гидроксициклопентан карбоновых кислот в соотношении ~1:1. Так, для атома углерода карбоксильной группы наблюдаются два сигнала в области 176.80 и 171.12 м.д. Для атома углерода циклопентанового кольца, связанного

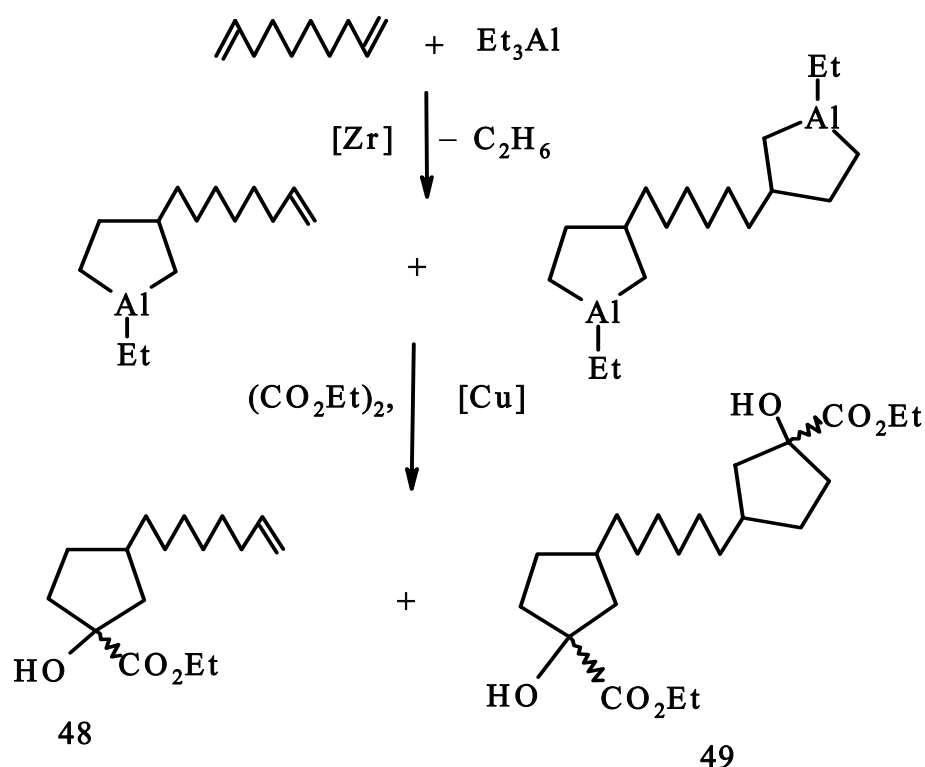
одновременно с гидроксильной и сложноэфирной группой, относятся сигналы при 81.01 и 81.23 м.д. Остальные атомы углерода циклопентанового кольца также резонируют удвоенными сигналами при 31.61 (31.81) м.д., 38.26 (38.44) м.д., 39.46 (39.72) м.д. и 45.42 (45.91) м.д., что свидетельствует об образовании стереоизомерных пар эфиров 1-гидроксициклопентанкарбоновых кислот.

Схема 14



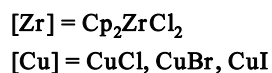
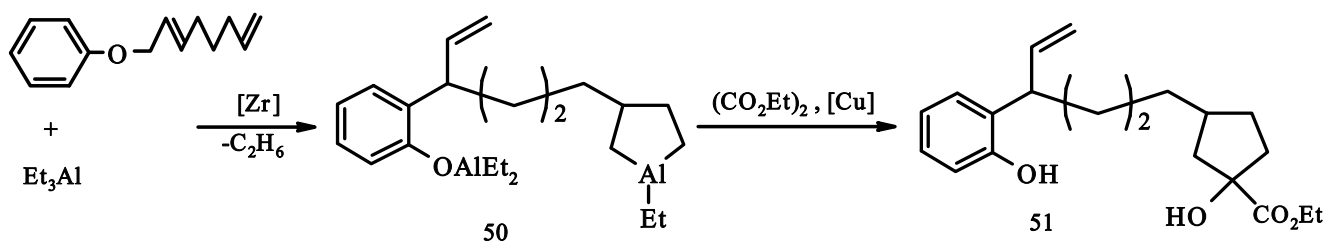
Можно предположить, что 3-замещенные АЦП (по аналогии с реакцией циклических АОС с эфирами монокарбоновых кислот) реагируют с диэтилоксалатом по активной Al-C связи с формированием циклических полукеталей, которые через стадию образования карбокатионов перегруппировываются в соответствующие 3-замещенные этиловые эфиры 1-[(этоксидиэтилалюмина)окси]-циклопентанкарбоновые кислоты, гидролиз которых 5% HCl приводит к эфирам 1-гидроксициклопентанкарбоновых кислот.

Из 1,9-декадиена, трехкратного избытка Et<sub>3</sub>Al и диэтилоксалата в найденных оптимальных условиях (15 мол % CuCl, 20 °С, 8 ч) получена смесь эфиров 1-гидроксициклопентанкарбоновых кислот 48 и 49 в соотношении 5 : 8 с общим выходом ~80 % (схема 15).



Мы обнаружили что фенил-2,7-октадиениловый эфир в условиях циклоалюминирования претерпевает Кляйзеновскую перегруппировку с образованием 3-замещенного алюминачиклопентана **50**, который реагируя с диэтилоксалатом в присутствии CuCl дает после гидролиза реакционной массы этил-1-гидрокси-3-[3-(2-гидроксифенил)пропил]циклопентанкарбоксилат **51** с выходом ~70 % (схема 16).

Схема 16



Мы установили, что выход эфиров 1-гидроксициклопентанкарбоновых кислот зависит от структуры исходного олефина, вовлекаемого в катализируемую  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$  реакцию циклоалюминирования. В ряду  $\alpha$ -олефинов (гекс-1-ен, нон-1-ен, 4-винилциклогекс-1-ен, аллилбензол, стирол) выход продуктов **47a–г** уменьшается от 80 до 60 %. Циклоалюминирование норборнена и дициклопентадиена с помощью  $\text{Et}_3\text{Al}$  под действием катализатора  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$  приводит к три- и тетрациклическим АОС с *экзо*-ориентированными алуминациклопентановыми фрагментами. Эти полициклические АОС норборненового ряда не удалось вовлечь в катализируемую  $\text{CuCl}$  реакцию с диэтилоксалатом. Можно предположить, что в полициклических АОС норборненовые мостиковые углеродные атомы создают стерические препятствия для подхода эфиров дикарбоновых кислот, препятствуя тем самым взаимодействию АЦП с карбонильной группой исходного диэтилоксалата.

Таким образом, проведенные исследования привели к разработке общего метода одnoreакторного синтеза эфиров 1-гидроксициклопентанкарбоновых кислот циклоалюминированием олефинов с помощью  $\text{Et}_3\text{Al}$  или  $\text{EtAlCl}_2$  и с последующим взаимодействием полученных *in situ* АЦП с диэтилоксалатом под действием Cu-содержащих катализаторов.

## Выводы

1. Выполнена программа исследований по разработке эффективных методов синтеза практически важных циклических и ациклических спиртов, а так же эфиров 1-гидроксициклопентанкарбоновых кислот в одну препаративную стадию, основанных на использовании реакции каталитического циклоалюминирования  $\alpha$ -олефинов с помощью  $R_3Al$  и  $AlCl_3$  под действием комплексных Zr-содержащих катализаторов.

2. Разработан препаративный метод синтеза ациклических вторичных и третичных спиртов взаимодействием альдегидов и кетонов с алюминачиклопентанами, полученными *in situ* циклоалюминированием  $\alpha$ -олефинов с помощью  $Et_3Al$  под действием  $Cr_2ZrCl_2$ .

3. Осуществлен синтез ди-, три- и тетразамещенных 1,5-пентандиолов заданной структуры реакцией алюминачиклопентанов с альдегидами и кетонами, с последующим окислением образующихся *in situ* циклогепта-2-оксаланов кислородом воздуха.

4. Впервые показана возможность синтеза циклопентанолов карбоцилизацией алюминачиклопентанов с помощью эфиров карбоновых (муравьиной, уксусной и пропионовой) кислот с участием солей или комплексов Cu и Ni.

5. Разработан новый способ синтеза эфиров 1-гидроксициклопентанкарбоновых кислот каталитическим циклоалюминированием олефинов с помощью  $Et_3Al$ , с последующим взаимодействием получаемых *in situ* алюминачиклопентанов с диэтилоксалатом под действием Cu-содержащих катализаторов.



## Материалы диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Dzhemilev U.M., Ibragimov A.G., Gilyazev R.R., Khafizova L.O. Zirconium-catalyzed preparation of aluminacyclopentanes and synthesis of five-membered carbo- and heterocycles // *Tetrahedron*.- 2004.- Vol. 60.- P. 1281-1286.
2. Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Хафизова Л.О., Гилязов Р.Р., Дьяконов В.А. Синтез и превращения металлоциклов. Сообщение 32. Новый метод синтеза циклопентанолов на основе алюмациклопентанов // *Изв АН. Сер. хим.*- 2004.- №1.- С.130-133.
3. Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Хафизова Л.О., Гилязов Р.Р., Махаматханова А.Л. Алюминациклопентаны в синтезе эфиров 1-гидроксициклопентанкарбоновых кислот // *ЖОрХ*.-2007.-Т.43.-С. 352-356
4. Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Хафизова Л.О., Гилязов Р.Р., Дьяконов В.А., Майстренко В.В. Способ получения 1,3,4-триалкилциклопентан-1-олов. Патент РФ № 2250892 (27.04.05). Бюл. № 12 (2005).
5. Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Хафизова Л.О., Гилязов Р.Р., Дьяконов В.А., Майстренко В.В. Способ получения *транс*-3,4-диалкилциклопентан-1-олов. Патент РФ № 2247705 (10.03.05). Бюл. № 7 (2005).
6. Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Хафизова Л.О., Гилязов Р.Р., Голикова М.Т., Саламатина Т.П., Кунакова Р.В. Способ получения 3-*н*-алкил-1-гидроксициклопентан-*н*-алкилкарбоксилатов. Патент РФ № 2307825 Бюл. №28 (2007)
7. Ibragimov A.G., Khafizova L.O., Khalilov L.M., Parfenova L.V., Gilyazev R.R., Dzhemilev U.M. Alkylidenealuminacyclopentanes in a Synthesis of Unsaturated Ketones and Alcohols // XV<sup>th</sup> FEChem Conference on Organometallic Chemistry.- Zuerich.- 2003.- P. 110.
8. Gilyazev R.R., Khafizova L.O., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. One pot Synthesis of 1-Hydroxycyclopentanecarboxylic Esters // XVI FEChem Conference on Organometallic Chemistry.- Budapest.- 2005.-P. 66.

9. Гилязов Р.Р., Ялалова Д.Ф., Хафизова Л.О. Взаимодействие алюминачиклопентанов с карбонильными соединениями // Конф. молодых ученых, аспирантов и студентов.- Уфа.- 2002.- С.169.

10. Ялалова Д.Ф., Гилязов Р.Р., Хафизова Л.О., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М. Новый метод синтеза алкилзамещенных циклопентан-1-олов // III Молодежная школа-конференция по органическому синтезу (YSCOS-3) «Органический синтез в новом столетии».- Санкт-Петербург.- 2002.- С.351.

11. Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Хафизова Л.О., Ялалова Д.Ф., Гилязов Р.Р. Новое в синтезе карбоциклических и гетероциклических соединений // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. -Казань.- 2003.- С.368.

12. Гилязов Р.Р., Хафизова Л.О., Кунакова Р.В., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М. Каталитическое циклоалюминирование олефинов в синтезе карбо- и гетероциклических соединений // V Российская конференция с участием стран СНГ «Научные основы приготовления и технологии катализаторов». IV Российская конференция с участием стран СНГ «Проблемы дезактивации катализаторов». Новосибирск (Омск), 2004.-С.229.

13. Р.Р. Гилязов Каталитический метод синтеза циклопентанолов. Материалы II конкурса научных работ молодых ученых и аспирантов УНЦ РАН и АН РБ. Уфа, 2004.- С.16.

Лиц. на издат. деят. Б848421 от 03.11.2000 г. Подписано в печать 15.02.2009.  
Формат 60X84/16. Компьютерный набор. Гарнитура Times New Roman.  
Отпечатано на ризографе. Усл. печ. л. – 1,7. Уч.-изд. л. – 1,5.  
Тираж 100 экз. Заказ № 445.

ИПК БГПУ 450000, г.Уфа, ул. Октябрьской революции, 3а

