

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

4 (60)

ОКТАБРЬ – ДЕКАБРЬ 2017 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТАБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2017

А. Г. ГАСАНОВ, А. М. МАМЕДОВА, И. Г. АЮБОВ

Институт Нефтехимических процессов НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан.

E-mail: aqasanov@mail.ru

АЛКИЛИРОВАНИЕ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА ДВУХАТОМНЫМИ СПИРТАМИ

Аннотация. Осуществлено алкилирование циклопентадиена двухатомными спиртами ряда C_2-C_4 в присутствии щелочного катализатора с хорошим выходом. Определены физико-химические показатели синтезированных продуктов. Строение аддуктов подтверждено современными физико-химическими методами анализа.

Ключевые слова: алкилирование, двухатомные спирты, циклопентадиен.

Известно, что двухатомные спирты могут быть использованы в качестве агентов алкилирования различных классов органических соединений и результаты подобных исследований описаны в ряде научных публикаций [1-4]. В этих работах описано применение и изучен механизм реакций с участием алкилирующих агентов, используемых для превращения карбоновых кислот в эфиры, фенолов в арилфенолы, енолов в енолэфиры и тиолов в тиоэфиры.

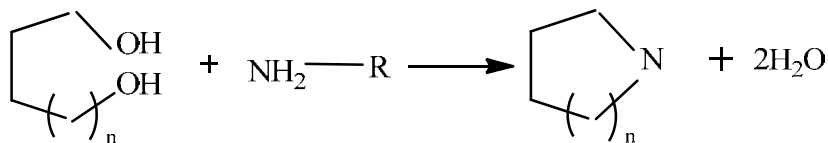
В работе [5] успешно осуществлен синтез ω -гидроксикарбоновых кислот и α,ω -диметилкетонов с использованием α,ω -диолов в качестве алкилирующих агентов с участием иридиевых катализаторов. Так, алкилирование бутилцианоацетата 1,13-тридекандионом в присутствии $[IrCl(cod)_2]_2$ или $[IrCl(coe)_2]_2$ приводит к образованию бутил-2-циано-15-гидроксипентадеканоата с хорошим выходом, который может быть легко переведен в циклопентадеканол. Кроме того, алкилирование ацетона 1,10-декандионом в присутствии $[IrCl(cod)_2]_2$ и КОН приводит к синтезу 2,15-гексадекандиона, который является важнейшим прекурсором мускона, с хорошим выходом.

Разработана эффективная каталитическая система на основе водорастворимых и устойчивых на воздухе пентаметилциклопентадиенил иридий амин-йодидного комплекса $[IrSp(NH_3)_3]J_2$ для синтеза различных (вторичных и третичных) органических аминов, где в качестве агентов алкилирования использовали одно- и двухатомные спирты [6]. Авторы проводили реакции в водной среде.

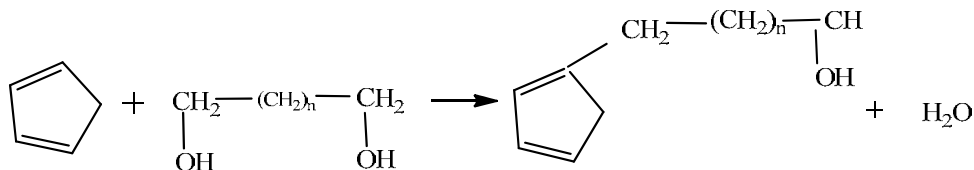
В работе [7] были успешно алкилированы ацетали первичными спиртами и α,ω -диолами в присутствии трет-BuOK и $[IrCl(cod)_2]_2$. Так, реакция трет-бутилацетата с *n*-бутанолом в присутствии указанных компонентов при 100°C приводит к трет-бутилгексаноату с хорошим выходом. В случае использования 1,9-нонандиола был получен ди-трет-бутилтридеканоат.

В работах [8-12] изучено прямое N-алкилирование простых аминов различными спиртами, в том числе и двухатомными, в присутствии ком-

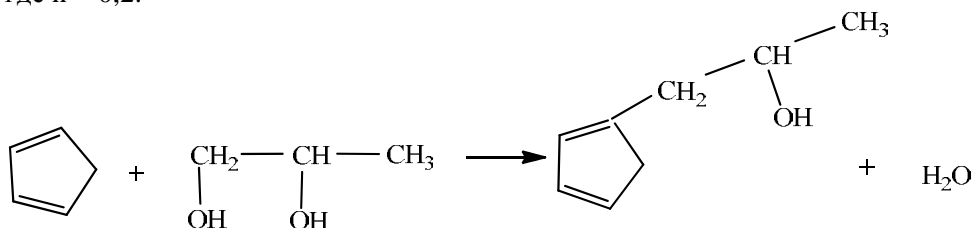
плексов переходных металлов, в частности железа. Авторы отмечают гомогенное моноалкилирование анилина и бензиламина с образованием 5-,6- и 7-членных N-содержащих гетероциклов, широко используемых в фармацевтике:



Таким образом, обзор литературных сообщений показывает, что двухатомные спирты, также, как их одноатомные представители, часто используются в органической химии в реакциях алкилирования в качестве алкилирующего агента. В связи с этим, в продолжении наших предыдущих сообщений [13-16] нами было осуществлено алкилирование циклопентадиена двухатомными спиртами ряда C₂–C₄ по схеме:



где n = 0,2.



Экспериментальная часть

Физико-химические показатели исходных соединений представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химические показатели исходных соединений

Соединения	Т.плав., °С	Т.кип., °С	M _r	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰
Дициклопентадиен	32,5	172 (с разл)	132	1,5005	0,8280
Циклопентадиен	- 97	42	66	1,4450	0,8050
Этандиол-1,2	- 13,2	197,2	62	1,4319	1,1140
Пропандиол-1,2	- 60	187,4	76	1,4326	1,0363
Бутандиол-1,4	20	235	90	1,4463	1,0170

ИК-спектры исходных и синтезированных соединений сняты на спектрофотометре UR-20 в области 700–4000 см⁻¹. Спектры ЯМР¹H сняты на приборе Bruker WP-400 (400 МГц). Химические сдвиги определены относительно ТМС, растворитель С₆D₆.

Синтез целевых продуктов осуществляли по нижеприведенной методике. В реакционную колбу, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой, насадкой Дин-Старка с холодильником и термометром, помещали расчетное количество соответствующего диола и 10,3 г 87%-ного раствора КОН (0,16 моль). Перед нагреванием добавляли порцию ДЦПД в реакционную смесь. Затем нагревание доводили до 200 °С. После того, как вода начинает собираться в насадке Дин-Старка, по каплям добавляли оставшуюся порцию расчетного количества ДЦПД в течение 1,5 ч. После реакционную смесь нагревали в течение 4 ч, охлаждали, промывали водой, гексаном, сушили над MgSO₄ и разгоняли под вакуумом (p = 50 мм рт. ст.). Получили соответствующий ди-н-гидроксиалкилциклопентадиен. Физико-химические показатели синтезированных ди-н-гидроксиалкилциклопентадиенов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Физико-химические показатели синтезированных соединений

Соединения	Т.кип, °С (мм рт. ст.)	M _r	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰
1-Гидроксиэтилциклопентадиен	120-22 (50)	110	1,3950	1,0883
2-Гидроксипропилциклопентадиен	135-37 (50)	124	1,4470	1,0458
1-Гидроксибутилциклопентадиен	153-55 (50)	138	1,4530	1,0329

На рисунках 1–3 показаны ИК-спектры синтезированных ди-н-гидроксиалкилциклопентадиенов.

В ИК-спектрах синтезированных аддуктов обнаружены полосы поглощения в следующих областях:

3368 см ⁻¹	валентные колебания ОН-группы
2935 см ⁻¹	валентные колебания СН ₂ -группы
1733 см ⁻¹	валентные колебания С-О-связи
1625 см ⁻¹	валентные колебания двойной связи С=C
1451-1341 см ⁻¹	деформационные колебания СН ₂ -группы
1262 см ⁻¹	валентные колебания С-О-С простой эфирной связи
1045 см ⁻¹	деформационные колебания ОН-группы
846-738 см ⁻¹	маятниковые колебания С-С-связи

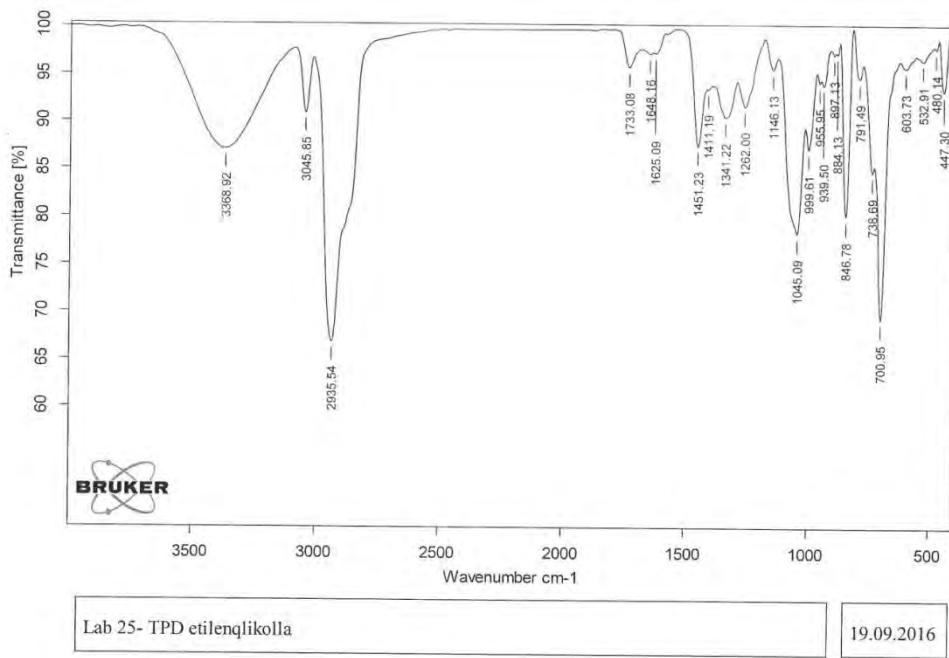


Рисунок 1 – ИК-спектр 1-гидроксиэтилциклопентадиена

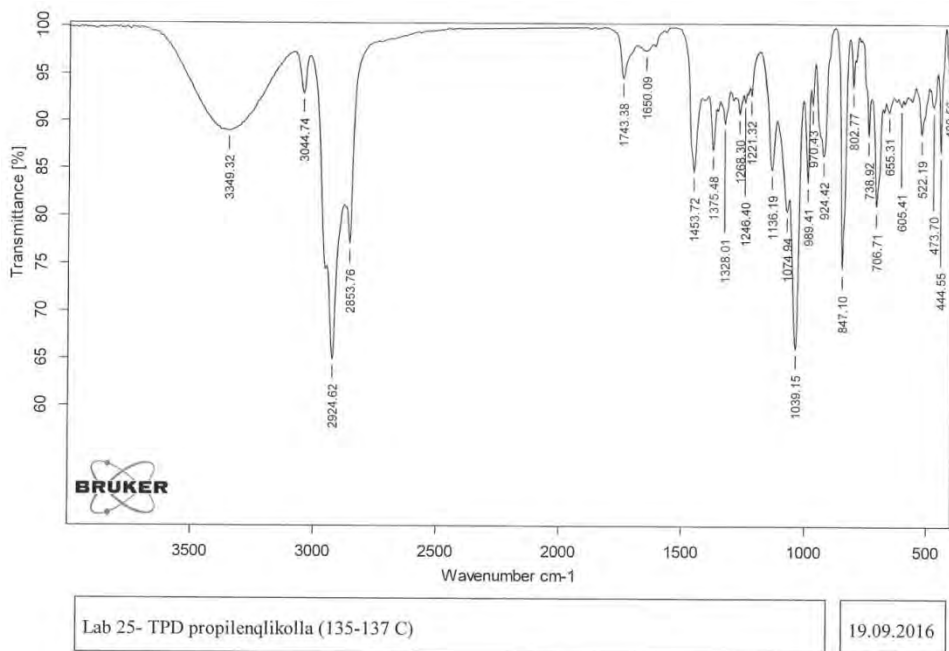


Рисунок 2 – ИК-спектр 2-гидроксипропилциклопентадиена

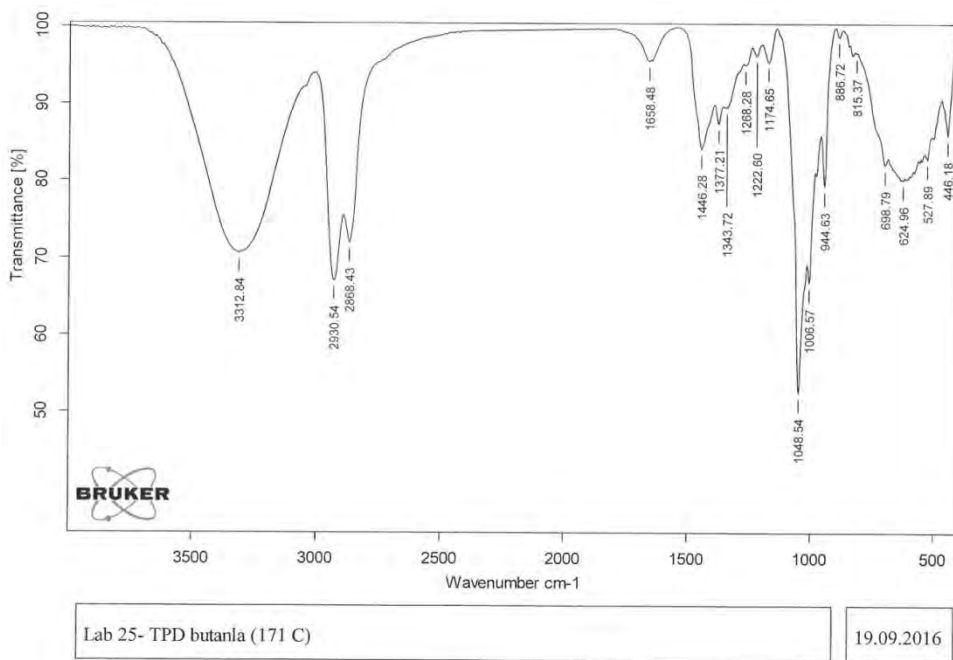


Рисунок 3 – ИК-спектр 1-гидроксибутилциклопентадиена

Полученные соединения являются синтонами для синтеза соответствующих ди-*n*-гидроксиалкилциклопентанов, которые могут быть получены путем гидрирования синтезированных в этой статье ди-*n*-гидроксиалкилциклопентадиенов и использованы в качестве добавок к синтетическим маслам.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Lamoureux G., Agüero C. A comparison of several modern alkylating agents // *ARKIVOC*. – 2009. – N 1. – P. 251-264.
- [2] Skinner W., Scholler J. Anticancer activity of alkylating agents derived from various diamines and diols on Ehrlich Ascites carcinoma // *Cancer Chemother. Rep.* – 1967. – Vol. 51, N 4. – P. 205-211.
- [3] Yasushi O., Yasutaka I. Iridium-catalyzed reactions involving transfers hydrogenation, addition, N-heterocyclization and alkylation using alcohols and diols as key substrates // *Synlett*. – 2011. – Vol. 1. – P. 30-51.
- [4] Jian J., MacMillan D. Alcohols as alkylating agents in heteroarene C-H functionalization // *Nature*. – 2015. – Vol. 525. – P. 87-90.
- [5] Hyotanishi M., Iuchi Y., Miller B. Synthesis of omega-hydroxy carboxylic acids and alpha,omega-dimethylketones using alpha,omega-diols as alkylating agents // *J. Org. Chem.* – 2010. – Vol. 75, N 5. – P. 1803-1806.
- [6] Kawahara R., Fujita K., Yamaguchi R. N-Alkylation of amines with alcohols catalyzed by a water-soluble C_p-iridium complex – an efficient method for the synthesis of amines in aqueous media // *Advanced Synthesis and Catalysis*. – 2011. – Vol. 353, N 7. – P. 1161-1168.

- [7] Luehi Y., Obora Y., Yasutaka I. Iridium-catalyzed α -alkylation of acetates with primary alcohols and diols // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2010. – Vol. 132, N 8. – P. 2536-2537.
- [8] Tao Y., Feringa B., Barta K. Iron catalyzed direct alkylation of amines with alcohols // *Nature Communications.* – 2014. – N 5. – P. 1-22.
- [9] Guillena G., Ramon D., YUS m. Hydrogen autotransfer in the N-alkylation of amines and related compounds using alcohols and amines as electrophiles // *Chem. Rev.* – 2010. – Vol. 110. – P. 1611-1641.
- [10] Grigg R., Mitchell T., Sutthivaiyakit S. Transition metal catalyzed N-alkylation of amines by alcohols // *Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1981. – P. 611-618.
- [11] Bala M., Verma P., Sharma U. Iron phthalocyanine as an efficient and versatile catalyst for N-alkylation of heterocyclic amines with alcohols – one pot synthesis of 2-substituted benzimidazoles, benzothiazoles and benzoxazoles // *Green Chem.* – 2013. – Vol. 15. – P. 1687-1693.
- [12] Zhao Y., Food S., Saito S. Iron amino acid catalyzed direct N-alkylation of amines with alcohols // *Angew Chem. Int. Ed.* – 2011. – Vol. 50. – P. 3006-3009.
- [13] Гасанов А.Г., Азизов А.Г., Мамедова А.М., Аюбов И.Г. Современное состояние исследований в области синтеза и применения полиалкилциклопентадиенов // *Процессы нефтехимии и нефтепереработки.* – 2013. – Т. 14, № 2. – С. 103-115.
- [14] Гасанов А.Г., Азизов А.Г., Мамедова А.М., Аюбов И.Г. Изучение реакции алкилирования циклопентадиена алифатическими спиртами ряда C_7-C_{10} // *Азерб. хим. журнал.* – 2013. – № 4. – С. 106-109.
- [15] Gasanov A.G., Azizov A.G., Memmedova A.M., Ayyubov I.G. Synthesis of perspective hydrocarbons for synthetic lubricants with a high viscosity characteristic // *International Journal of Emerging Engineering Research and Technology (India).* – 2015. – Vol. 3, N 11. – P. 92-96.
- [16] Gasanov A.G., Azizov A.G., Memmedova A.M., Ayyubov I.G. Synthesis and characterization of di-n.hexylcyclopentane // *International Journal of Scientific Engineering and Applied Science (India).* – 2016. – Vol. 2, N 2. – P. 335-337.

REFERENCES

- [1] Lamoureux G., Agüero C. A comparison of several modern alkylating agents // *ARKIVOC.* 2009. N 1. P. 251-264.
- [2] Skinner W., Scholler J. Anticancer activity of alkylating agents derived from various diamines and diols on Ehrlich Ascites carcinoma // *Cancer Chemother. Rep.* 1967. Vol. 51, N 4. P. 205-211.
- [3] Yasushi O., Yasutaka I. Iridium-catalyzed reactions involving transfers hydrogenation, addition, N-heterocyclization and alkylation using alcohols and diols as key substrates // *Synlett.* 2011. Vol. 1. P. 30-51.
- [4] Jian J., MacMillan D. Alcohols as alkylating agents in heteroarene C-H functionalization // *Nature.* 2015. Vol. 525. P. 87-90.
- [5] Hyotanishi M., Iuchi Y., Miller B. Synthesis of omega-hydroxy carboxylic acids and alpha,omega-dimethylketones using alpha,omega-diols as alkylating agents // *J. Org. Chem.* 2010. Vol. 75, N 5. P. 1803-1806.
- [6] Kawahara R., Fujita K., Yamaguchi R. N-Alkylation of amines with alcohols catalyzed by a water-soluble Cp-iridium complex – an efficient method for the synthesis of amines in aqueous media // *Advanced Synthesis and Catalysis.* 2011. Vol. 353, N 7. P. 1161-1168.
- [7] Luehi Y., Obora Y., Yasutaka I. Iridium-catalyzed α -alkylation of acetates with primary alcohols and diols // *J. Amer. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132, N 8. P. 2536-2537.
- [8] Tao Y., Feringa B., Barta K. Iron catalyzed direct alkylation of amines with alcohols // *Nature Communications.* 2014. N 5. P. 1-22.
- [9] Guillena G., Ramon D., YUS m. Hydrogen autotransfer in the N-alkylation of amines and related compounds using alcohols and amines as electrophiles // *Chem. Rev.* 2010. Vol. 110. P. 1611-1641.

[10] Grigg R., Mitchell T., Sutthivaiyakit S. Transition metal catalyzed N-alkylation of amines by alcohols // Chem. Soc. Chem. Commun. 1981. P. 611-618.

[11] Bala M., Verma P., Sharma U. Iron phthalocyanine as an efficient and versatile catalyst for N-alkylation of heterocyclic amines with alcohols – one pot synthesis of 2-substituted benzimidazoles, benzothiazoles and benzoxazoles // Green Chem. 2013. Vol. 15. P. 1687-1693.

[12] Zhao Y., Food S., Saito S. Iron amino acid catalyzed direct N-alkylation of amines with alcohols // Angew Chem. Int. Ed. 2011. Vol. 50. P. 3006-3009.

[13] Gasanov A.G., Azizov A.G., Mamedova A.M., Ajubov I.G. Sovremennoe sostojanie issledovanij v oblasti sinteza i primenenija polialkilciklopentadienov // Processy neftehimii i neftepererabotki. 2013. Vol. 14, N 2. P. 103-115.

[14] Gasanov A.G., Azizov A.G., Mamedova A.M., Ajubov I.G. Izuchenie reakcii alkilirovanija ciklopentadiena alifaticeskimi spirtami rjada S7-S10 // Azerb. him. zhurnal. 2013. N 4. P. 106-109.

[15] Gasanov A.G., Azizov A.G., Memmedova A.M., Ayyubov I.G. Synthesis of perspective hydrocarbons for synthetic lubricants with a high viscosity characteristic // International Journal of Emerging Engineering Research and Technology (India). 2015. Vol. 3, N 11. P. 92-96.

[16] Gasanov A.G., Azizov A.G., Memmedova A.M., Ayyubov I.G. Synthesis and characterization of di-n.hexylcyclopentane // International Journal of Scientific Engineering and Applied Science (India). 2016. Vol. 2, N 2. P. 335-337.

Резюме

A. Г. Гасанов, А. М. Мамедов, И. Г. Аюбов

ЕКІ АТОМДЫҚ АЛКОГОЛЬМЕН ЦИКЛОБЕНТАДИЕНДІ АЛКИЛДЕУ

Циклопентадиеннің C_2 – C_4 сериясының дигидірлік спирттерімен алкилдеуі жақсы кірістегі сілтілі катализатордың қатысуымен жүзеге асырылады. Синтезделген өнімдердің физика-химиялық параметрлері анықталды. Аддукттердің құрылымы қазіргі заманғы физика-химиялық талдау әдістерімен расталады.

Түйін сөздер: алкилдеу, дигидірлік спиртер, циклопентадиен.

Summary

A. G. Gasanov, A. M. Mamedov, I. G. Ayubov

ALKYLATION OF CYCLOPENTADIENE BY TWO-ATOMIC ALCOHOLS

Alkylation of cyclopentadiene with dihydric alcohols of the C_2 – C_4 series in the presence of an alkaline catalyst in good yield is carried out. The physicochemical parameters of the synthesized products are determined. The structure of adducts is confirmed by modern physicochemical methods of analysis.

Key words: alkylation, dihydric alcohols, cyclopentadiene.