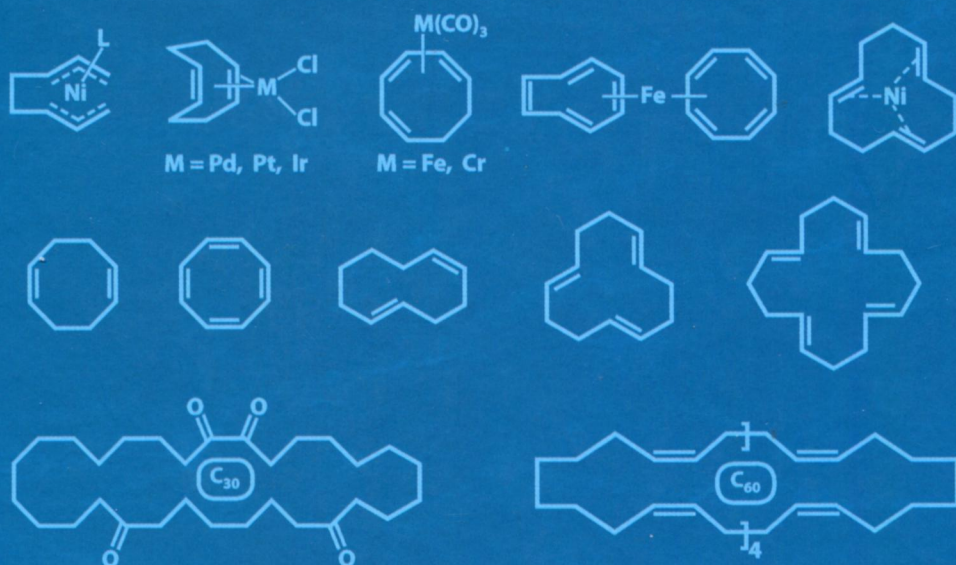


У.М. Джемилев В.А. Дьяконов
Р.И. Хуснутдинов Н.А. Щаднева

СРЕДНИЕ ЦИКЛЫ И МАКРОЦИКЛЫ

Синтез, свойства, применение



НАУКА

У.М. Джемилев В.А. Дьяконов
Р.И. Хуснутдинов Н.А. Щаднева

**СРЕДНИЕ ЦИКЛЫ
И
МАКРОЦИКЛЫ**
Синтез, свойства, применение

МОСКВА НАУКА 2022

УДК 547
ББК 24.23
Д40



*Издание осуществлено при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований
по проекту № 21-13-00003,
не подлежит продаже*

Рецензенты:

академик *М.П. Егоров*
доктор химических наук,
профессор *Г.Ю. Ишмуратов*

Джемилев У.М., Дьяконов В.А., Хуснутдинов Р.И., Щаднева Н.А.

Средние циклы и макроциклы: синтез, свойства, применение / У.М. Джемилев, В.А. Дьяконов, Р.И. Хуснутдинов, Н.А. Щаднева. – М. : Наука, 2022. – 805 с. – ISBN 978-5-02-040874-6 (в пер.).

Монография знакомит читателя с современными достижениями в области синтеза и исследования превращений углеродных средних циклов и макроциклов. Подробно рассмотрены методы синтеза C_8-C_{60} -циклов с использованием металлокомплексных катализаторов. Рассмотрены химические превращения C_8-C_{60} -циклических углеводородов. Приведены примеры их использования в синтезе феромонов, лекарственных средств, душистых веществ и др.

Книга предназначена для химиков-органиков. Она может быть полезна преподавателям, аспирантам и студентам химических и химико-технологических высших учебных заведений.

Схемы приводятся в авторской редакции.

ISBN 978-5-02-040874-6

© Джемилев У.М., Дьяконов В.А.,
Хуснутдинов Р.И., Щаднева Н.А., 2022
© ФГУП Издательство «Наука»,
редакционно-издательское
оформление, 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ	5

ЧАСТЬ I

Глава 1

СИНТЕЗ 1,5-ЦИКЛООКТАДИЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ	7
1.1. Циклодимеризация бутадиена	7
1.1.1. Механизм циклоолигомеризации бутадиена	13
1.2. Циклосодимеризация бутадиена с 1- и 2-замещенными 1,3-диенами	15
1.3. Железо-, кобальт- и родийсодержащие катализаторы в синтезе 1 <i>Z</i> ,5 <i>Z</i> -циклооктадиена	19
1.4. Циклодимеризация изопрена	22
1.5. Циклодимеризация пиперилена	28
1.6. [4+4]-Циклодимеризация замещенных 1,3-диенов сложного строения	32
1.7. Циклосодимеризация бутадиена с 1,3-диенами с полярными заместителями	40
1.8. Гомоциклоолигомеризация 1,3-диенов с полярными заместителями	42
1.9. Внутримолекулярная [4+4]-циклизация <i>bis</i> -1,3-диенов	43
Литература	51

Глава 2

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ЦИКЛООКТАДИЕНОВ	55
2.1. Димеризация алленов с образованием C ₈ -циклов	59
2.2. «Необычные» методы синтеза C ₈ -циклов	60
2.3. Фотохимический синтез циклооктадиенов	101
2.4. Строение и физико-химические свойства циклооктадиенов	108
Литература	114

Глава 3

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦИКЛООКТАДИЕНОВ	119
3.1. Позиционная изомеризация кратных связей в циклооктадиенах	119
3.2. Изомеризация циклооктадиенов под действием оснований	133
3.3. Фотоизомеризация 1,3-, 1,4- и 1,5-циклооктадиенов	137
3.4. Трансаннулярная циклизация циклооктадиенов	148
3.5. Трансаннулярная циклизация ЦОД под действием комплексов переходных металлов	162
3.6. Гидрирование циклооктадиенов	166
3.7. Гидрогалогенирование и галогенирование 1 <i>Z</i> ,3 <i>Z</i> - и 1 <i>Z</i> ,5 <i>Z</i> -циклооктадиенов	172
Литература	193

Глава 4	
ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛООКТАДИЕНОВ	201
4.1. Эпоксидирование 1Z,5Z-циклооктадиена «классическими методами»	201
4.2. Эпоксидирование замещенных циклооктадиенов	210
4.3. Окисление циклооктадиенов с получением диолов	215
4.4. Окисление циклооктадиенов с образованием кетонов	219
4.5. Необычные реакции окисления циклооктадиенов	224
4.5.1. Ацетоксилирование и гидроацетоксилирование 1Z,5Z- циклооктадиена	230
4.6. Окисление 1Z,5Z-циклооктадиенов озоном	238
4.7. Циклооктадиены в синтезе линейных бифункциональных соединений	255
Литература	259
Глава 5	
ЦИКЛООКТАДИЕНЫ В СИНТЕЗЕ БИЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	266
5.1. Циклооктадиены в синтезе бициклических соединений с кислородным мостиком	266
5.2. Циклооктадиены в синтезе бициклических азотсодержащих соединений	277
5.3. 1Z,5Z-, 1Z,4Z- и 1Z,3Z-Циклооктадиены в синтезе бициклических серу-содержащих и селенсодержащих соединений	283
Литература	290
Глава 6	
ОБРАЗОВАНИЕ С–С-СВЯЗИ.....	293
6.1. Циклооктадиены в реакциях алкилирования	293
6.2. Ацилирование	309
6.3. Гидроформилирование и карбонилирование циклооктадиенов	312
6.4. Цианирование циклооктадиенов	318
6.5. Реакции теломеризации с участием 1,3- и 1,5-циклооктадиенов и их производных	320
Литература	327
Глава 7	
РЕАКЦИИ ЦИКЛООКТАДИЕНОВ С AL-, B-, Si-, P-, Hg-, S- И Se-ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ	330
7.1. Металлирование 1Z,3Z- и 1Z,5Z-циклооктадиенов	330
7.2. Реакции циклооктадиенов с алюминийорганическими соединениями	338
7.3. Гидроборирование 1,5- и 1,3-циклооктадиенов	340
7.4. Циклооктадиены в синтезе кремнийорганических соединений	348
7.5. Реакция 1Z,5Z-циклооктадиена с фосфинами	352
7.6. Реакции циклооктадиенов с серу- и селенсодержащими соединениями	354
7.7. Меркурирование циклооктадиенов	362
Литература	365
Глава 8	
ЦИКЛООКТАДИЕНЫ В РЕАКЦИЯХ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ	368
8.1. Циклооктадиены в реакциях циклизации, протекающих под действием металлокомплексных катализаторов	393
8.2. Циклопропанирование циклооктадиенов диазосоединениями под действием комплексов Cu, Pd и Rh	399

8.3. Циклопропанирование циклооктадиенов карбенами, генерированными из галогенметанов	407
8.4. Фотоциклизация циклооктадиенов	416
8.5. Реакции циклооктена и циклооктадиенов с расширением и сужением цикла	426
Литература	427
Глава 9	
ДИЗАЙН C–N-СВЯЗИ С УЧАСТИЕМ ЦИКЛООКТАДИЕНОВ	433
Литература	453
Глава 10	
РЕАКЦИИ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛООКТАДИЕНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	455
Литература	460
Глава 11	
РЕАКЦИИ МЕТАТЕЗИСА С УЧАСТИЕМ ЦИКЛООКТАДИЕНОВ	461
11.1. Метатезисная полимеризация циклооктенов и циклооктадиенов	461
11.2. Кросс-метатезис циклооктадиенов с олефинами	484
Литература	490
Глава 12	
ЦИКЛООКТАДИЕНЫ В АСИММЕТРИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ	493
Литература	502
Глава 13	
РЕАКЦИИ ЦИКЛООКТАДИЕНОВ, КООРДИНАЦИОННО СВЯЗАННЫХ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ	503
Литература	509
Глава 14	
1,3,5,7-ЦИКЛООКТАТЕТРАЕН И 1,3,5-ЦИКЛООКТАТРИЕН	510
14.1. Синтез и превращения 1,3,5,7-циклооктатетраена	510
14.2. Реакции циклоприсоединения 1,3,5-циклооктатриена и 1,3,5,7-циклооктатетраена под действием комплексов переходных металлов	512
Литература	527

ЧАСТЬ II

Глава II.1	
СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДЕСЯТИЧЛЕННЫХ КАРБОЦИКЛОВ	529
II.1.1. Синтез C ₁₀ -карбоциклов циклоолигомеризацией 1,3-диенов с олефинами, ацетиленами и алленами	529
II.1.2. Альтернативные методы синтеза C ₁₀ -макроциклов	548
Литература	572
Глава II.2	
ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦИКЛОДЕКАДИЕНОВ И ЦИКЛОДЕКАТРИЕНОВ	576
II.2.1. Геометрическая и позиционная изомеризация двойных связей в циклодекадиенах и циклодекатриенах	576
	803

II.2.2. Фотохимические реакции циклодекадиенов	579
II.2.3. Перегруппировка Коупа	580
II.2.4. Гидрирование циклодекадиенов	583
II.2.5. Галогенирование циклодекадиенов	585
II.2.6. Циклопропанирование циклодекадиенов.....	586
II.2.7. Реакции циклодекадиенов с алюминийорганическими соединениями	587
II.2.8. Эпоксидирование циклодекадиенов	589
II.2.9. Озонирование 1,2-, 1,4-, 1,5- и 1,6-циклодекадиенов и их производных.....	591
II.2.10. Циклодекадиены и их производные в синтезе спиртов, диолов и кетонов	595
II.2.11. Химические превращения циклодекадиенов, сопровождающиеся трансаннулярной циклизацией	597
II.2.12. Реакции 1,5-, 1,6-циклодекадиенов и их производных с азотсодержащими соединениями	608
Литература	610

ЧАСТЬ III

Глава III.1

СИНТЕЗ C₁₂-ЦИКЛОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИЕЙ 1,3-ДИЕНОВ	613
III.1.1. Циклотримеризация 1,3-диенов на Ni-содержащих катализаторах	613
III.1.2. Циклотримеризация бутадиена на Ti-содержащих катализаторах	620
III.1.3. Циклотримеризация бутадиена под действием Cr-, Mn-, Fe- и Rh-содержащих катализаторов	624
III.1.4. Циклосотримеризация бутадиена с замещенными 1,3-диенами	628
III.1.5. Циклотримеризация изопрена	634
III.1.6. Синтез C ₁₂ -циклов соолигомеризацией 1,3-диенов с ацетиленами и алленами	639
III.1.7. Синтез C ₁₂ -циклов из линейных соединений	640
III.1.8. Физико-химические свойства 1,5,9-циклододекатриенов	646
Литература	647

Глава III.2

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 1,5,9-ЦИКЛОДОДЕКАТРИЕНОВ	651
III.2.1. Скелетная изомеризация.....	651
III.2.2. Гидрирование 1 <i>E</i> ,5 <i>E</i> ,9 <i>E</i> - и 1 <i>Z</i> ,5 <i>E</i> ,9 <i>E</i> -циклододекатриенов	661
III.2.3. Гидрогалогенирование и галогенирование	667
Литература	675

Глава III.3

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 1,5,9-ЦИКЛОДОДЕКАТРИЕНОВ	678
III.3.1. Эпоксидирование циклододекатриенов	678
III.3.2. Синтез C ₁₂ -циклических спиртов и диолов	689
III.3.3. Синтез C ₁₂ -циклических кетонов.....	698
III.3.4. Озонирование циклотримеров.....	706
III.3.5. Окислительное расщепление цикла 1,5,9- циклододекатриенов	713
III.3.6. Карбонилирование, гидроформилирование и карбоксилирование C ₁₂ -циклов	715

III.3.7. 1,5,9-Циклододекатриены в синтезе кислот	723
Литература	726
Глава III.4	
ДИЗАЙН С–С–СВЯЗИ С УЧАСТИЕМ C₁₂-ЦИКЛОВ	731
III.4.1. Циклододекатриены в реакциях цианирования, теломеризации и алкилирования	731
III.4.2. Реакции циклоприсоединения с участием 1,5,9-циклододекатриенов и их производных	739
III.4.3. Циклопропанирование циклододекатриенов.....	743
III.4.4. Реакции C ₁₂ -циклов, протекающие с сужением и расширением цикла	746
III.4.5. 1,5,9-Циклододекатриены в реакциях образования С–N-связи	748
III.4.6. Реакции 1,5,9-циклододекатриенов с соединениями серы	752
III.4.7. Гидросилилирование и гидрофосфорилирование	756
III.4.8. Применение 1,5,9-циклододекатриенов в координационной химии	757
III.4.9. Реакции 1,5,9-циклододекатриенов с соединениями алюминия и бора.....	764
III.4.10. 1,5,9-Циклододекатриены в синтезе полимеров	769
Литература	783
Глава III.5	
СИНТЕЗ C₁₄-C₁₆-C₃₂-МАКРОЦИКЛОВ	787
Литература	799