

С. Т. Алиева (к.х.н., в.н.с.)

ДИЕНОВЫЙ СИНТЕЗ НА ОСНОВЕ ПИПЕРИЛЕНА

Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева

Министерства науки и образования Азербайджанской Республики, лаборатория «Циклоолефины»
Республика Азербайджан, AZ 1025, г. Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: aliyevasadagat1950@mail.ru

S. T. Aliyeva

DIENE SYNTHESIS BASED ON PIPERYLENE

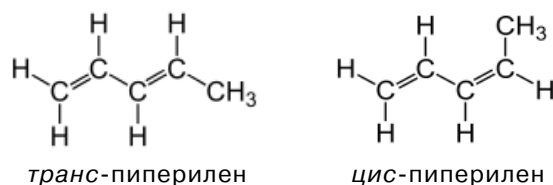
Y. H. Mamedaliyev's Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education
30, Prospekt Khodzhalı Str., AZ1025, Baku, Republic of Azerbaijan; e-mail: aliyevasadagat1950@mail.ru

Представлен анализ результатов научных исследований в области применения пиперилена в реакции диенового синтеза и определения областей использования полученных продуктов, осуществленных в последние десятилетия. Показаны основные закономерности реакции диеновой конденсации с участием пиперилена, изучено влияние различных параметров реакции на стерео-, региоселективность, а также химический и оптический выходы синтезированных аддуктов. В частности, были проведены исследования по использованию пиперилена в его смеси с изопреном, выделенной из C_5 фракции жидких продуктов пиролиза. Для этого полученную смесь алифатических 1,3-диенов ряда C_5 использовали в качестве диена в реакции Дильса-Альдера (Д-А) с диенофилами малеинового ряда (малеиновый ангидрид, моноэфиры малеиновой кислоты). Полученные аддукты были испытаны в качестве антимикробных препаратов в отношении грам-положительных (золотистый стафилококк), грам-отрицательных (кишечная палочка, синегнойная палочка) бактерий, а также грибов рода Кандида. Показано наличие высокой антимикробной и антифунгальной активности синтезированных соединений, что позволяет рекомендовать для применения их в качестве местных антисептических препаратов.

Ключевые слова: аддукты; диеновый синтез; пиперилен; реакция Дильса-Альдера.

Пиперилен является одним из важнейших сырьевых ресурсов в современном органическом и нефтехимическом синтезе, поскольку находит самое широкое применение в различных отраслях промышленности при производстве ряда ценных химических соединений¹.

Известно, что пиперилен существует в виде двух пространственных изомеров:



Пиперилен используется в различных химических реакциях. В настоящей статье показаны результаты исследований в области применения пиперилена в реакциях диенового синтеза. Так, в

Дата поступления 07.12.22

одной из первых работ ² в этой области была подробно исследована реакция диенового синтеза *цис*- и *транс*-изомеров пиперилена с малеиновым ангидридом и фумаровой кислотой, а также изучена стереохимия реакции и конфигурация полученных аддуктов.

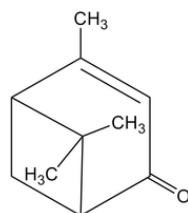
В работе ³ влияние замещения бора в реакциях Дильса-Альдера (Д-А) винилборанов и *транс*-пиперилена было исследовано с помощью компьютерного исследования, выполненного методом V3LYP/6-31G*. Для изучения реакционной способности и закономерностей регио- и стереоселективности были выбраны четыре винилборана с различными электронными и стерическими свойствами. Показано, что в целом расчеты для реакций с *транс*-пипериленом хорошо согласуются с экспериментальными результатами (табл. 1)

Таблица 1

Сравнение расчетных и экспериментальных значений стерео- и региоселективности реакций Д-А *транс*-пиперилена с некоторыми винилборанами

Винилбораны	Стереоселективность		Региоселективность	
	эксп.	выч.	эксп.	выч.
CH ₂ =CH-BMe ₂	90:10	93:7	50:50	56:44
CH ₂ =CH-BCl ₂	92:8	97:3	2:98	10:90
CH ₂ =CH-B(CH=CH ₂) ₂	90:10	91:9	49:51	89:11

Термические и катализируемые реакции Дильса-Альдера (+)-аповербенона с (*E*)-пипериленом и некоторыми другими 1,3-диенами рассмотрены в работе ⁴. Сообщается о структурном анализе с помощью ¹H и ¹³C-ЯМР-спектроскопии, и обсуждается *син-анти*- и *эндо-экзо*-диастереоселективность реакций.



(+)-аповербенон (монотерпен)

В работе ⁵ было проведено исследование микроволнового воздействия на реакцию Д-А *n*-бензохинонов: тимохинона, 2,5-диметил-*n*-бензохинона и 2,6-диметил-*n*-бензохинона с некоторыми диенами, в том числе и *транс*-пипериленом. Эти реакции также проводились в обычных термических условиях и при катализе кислотой Льюиса SnCl₄ для сравнения результатов. Показано, что в ходе реакций Д-А между *n*-бензохинонами и диенами наблюдалось сокращение времени реакции, получение более высоких выходов и меньшее образование побочных продуктов, по сравнению с

результатами тех же реакций, проведенных в обычных термических условиях и в каталитических условиях в присутствии SnCl₄.

В другой работе этих авторов ⁶ проведены исследования реакций Д-А *n*-бензохинонов: 2,5-диметил-*n*-бензохинона, 2,6-диметил-*n*-бензохинона и тимохинона с диенами (циклопентадиен, 2,3-диметил-1,3-бутадиен, изопрен, *транс*-пиперилен и 1-винилциклогексен) в условиях катализа с использованием в качестве катализатора смеси аэросила – диоксид кремния и хлорид железа (III). Используемое количество диоксида кремния было эквимольным по отношению к *n*-бензохинонам, а хлорид железа применяли в каталитических количествах 4 и 10 % мол. В этих условиях катализа наблюдалось сокращение времени реакции и значительное увеличение выхода для всех исследованных реакций Д-А по сравнению с результатами, полученными при проведении тех же реакций при комнатной температуре и в отсутствие катализа. В случае реакции Д-А 2,6-диметил-*n*-бензохинона с несимметричными диенами: изопреном, *транс*-пипериленом и 1-винилциклогексеном в каталитических условиях наблюдали обращение региоселективности этих реакций по сравнению с региоселективностью, полученной для этих реакций, проведенных в отсутствие катализа.

Сообщается ⁷ о расчетах теории функционала плотности, которые исследуют, как хиральный сульфинильный заместитель контролирует стереоселективность реакций Д-А 2-*n*-толилсульфинилбензохинона с двумя реакционноспособными диенами – циклопентадиеном и *транс*-пипериленом. Стереоселективность π -граней варьируется в зависимости от диена (циклопентадиен или *транс*-пиперилен) и от присутствия или отсутствия катализатора ZnBr₂. Отмечается, что стереоселективность контролируется стерическими эффектами и нековалентными (CH- π) взаимодействиями. Расчеты показывают, что активный диенофил в реакциях, катализируемых ZnBr₂, скорее всего, представляет собой комплекс диенофила и катализатора в соотношении 1:2, а не комплекс в соотношении 1:1, как это принято считать (рис. 1).

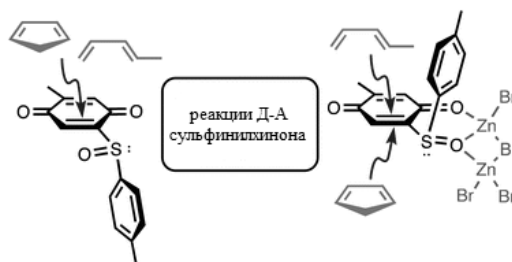


Рис. 1. Вероятный механизм реакции диенового синтеза с участием сульфинилхинона и *транс*-пиперилена (циклопентадиена)

В статье⁸ представлены результаты компьютерного исследования на уровне теории MP2/6-31G* влияния заместителей на реакционную способность, регио- и стереоселективность реакций Д-А некоторых замещенных циклобутенонов с циклическими и ациклическими диенами. Было обнаружено, что реакция Д-А малеинового ангидрида кинетически гораздо более осуществима, чем реакция циклобутенона, при этом барьер активации первой реакции более чем в три раза выше, чем у последней, что указывает на то, что малеиновый ангидрид является гораздо лучшим диенофилом, чем циклобутенон, что, в свою очередь, означает, что для циклических диенофилов напряжение кольца не является доминирующим фактором, контролирующим кинетику реакции Д-А, как предполагалось в другой работе. Было обнаружено, что все реакции Д-А циклобутенонов следуют асинхронному согласованному механизму реакции. В реакциях исходного (незамещенного) циклобутенона с 1,3-бутадиеном и цикlopentadiеном кинетически наиболее предпочтительным является *эндо*-путь на 2.24 и 1.64 ккал/моль соответственно. Однако в реакциях 4,4-дизамещенных циклобутенонов *экзо*-путь становится наиболее

предпочтительным в реакциях как с 1,3-бутадиеном, так и с цикlopentadiеном, за исключением CN-замещенного циклобутенона, где *эндо*-путь по-прежнему остается наиболее предпочтительным. В реакциях *транс*-пиперилена с замещенными циклобутенонами кинетически наиболее предпочтительным является *мета-эндо*-положение. В реакциях изопрена с замещенными циклобутенонами *пара-эндо*-замещение дает самые низкие активационные барьеры и, следовательно, наиболее благоприятную кинетику реакции. На рис. 2 приведена схема реакции Д-А *транс*-пиперилена с замещенными циклобутенонами.

На основе компьютерных расчетов авторы представили структуру оптимальных переходных состояний для реакций Д-А *транс*-пиперилена с замещенными циклобутенонами (рис. 3).

Также авторы приводят значения энергетических барьеров для этих реакций в зависимости от природы заместителей X, Y (табл. 2).

Изучен механизм реакции Д-А 4,4-диметил-2-циклогексенона с некоторыми 1,3-диенами, в том числе и пипериленом⁹. Выходы и условия реакции показаны в табл. 3.

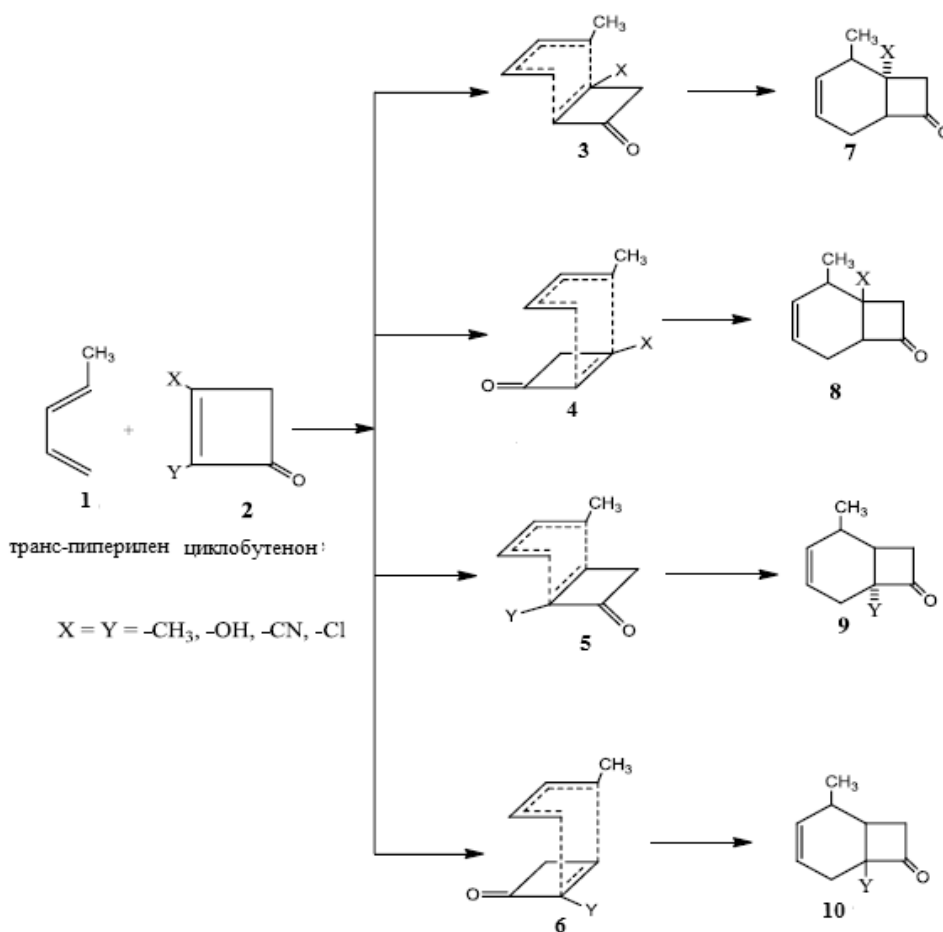


Рис. 2. Механизм и геометрические параметры реакции диенового синтеза с участием *транс*-пиперилена и циклобутенона

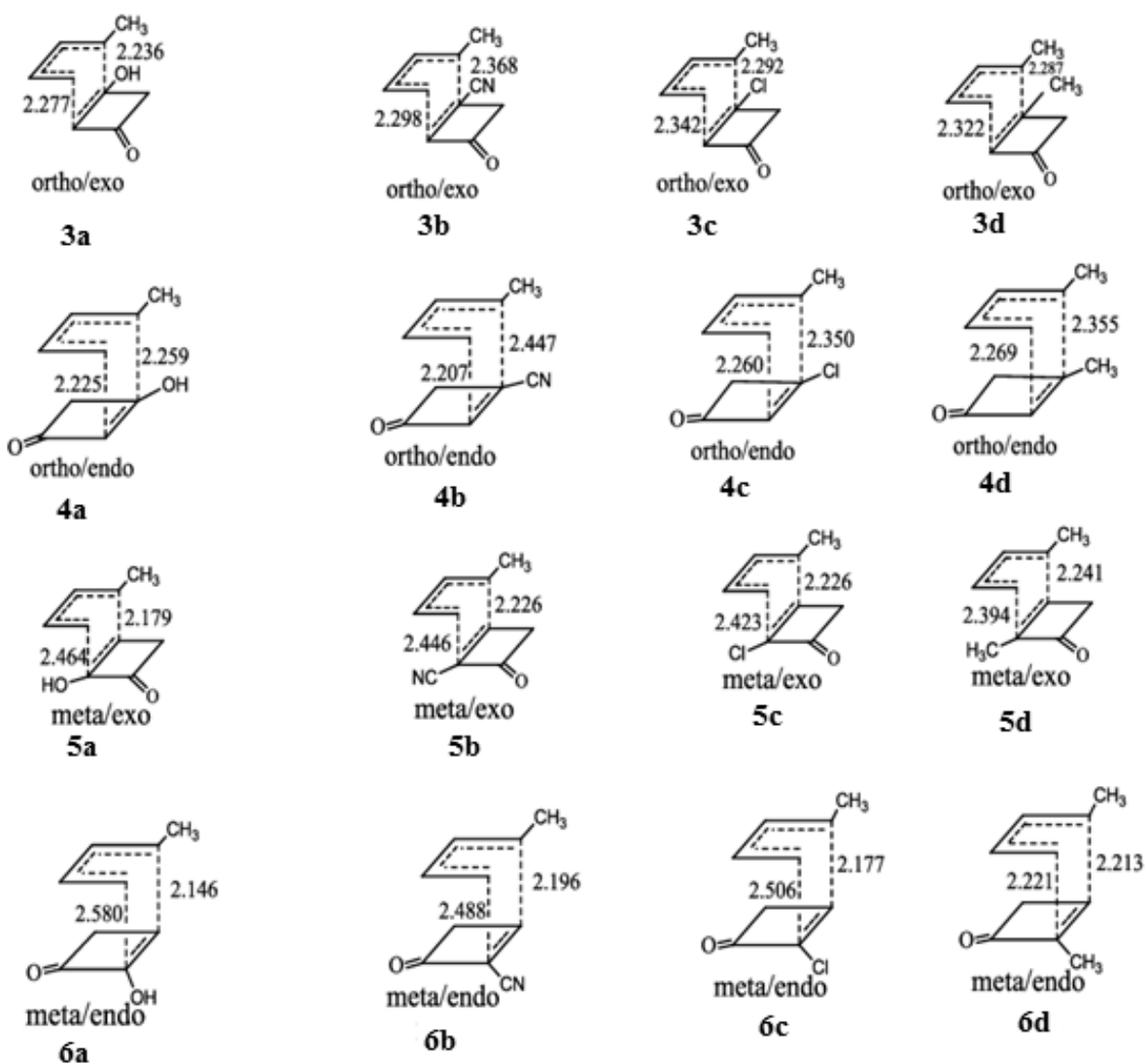


Рис. 3. Структура переходных состояний реакции диенового синтеза с участием транс-пиперилена и цикlobутенона

Таблица 2
Влияние заместителей на структуру переходного состояния в реакциях Д-А транс-пиперилена с замещенными цикlobутенонами

Заместители	Орто-эндо	Орто-экзо	Мета-эндо	Мета-экзо
-CH ₃	+11.80	+11.42	+7.18	+9.32
-OH	+15.56	+14.71	+3.76	+10.37
-CN	+2.66	+4.05	+2.81	+4.68
-Cl	+10.65	+10.70	+4.91	+10.40

Таблица 3
Выходы и условия реакции Д-А 4,4-диметилциклогексенона с некоторыми 1,3-диенами

Диен	Продолжительность реакции, сут	Выход аддукта, %
Изопрен (7)	22	61
Бутадиен (8)	22	26
Пиперилен (1)	8	69
1,3-Диметилбутадиен (9)	7	20
Винилциклогексен (10)	5	67

Авторы отмечают удобный путь к 4,4-диметил-декалонам.

Исследована реакция Д-А пиперилена с метил- α -ацетоксиакрилатом¹⁰. Отмечается, что реакция дает высокий выход (~80%) аддукта преимущественно (>93%) орто-ориентации. Авторы сообщают, что полученные результаты не согласуются с выводами, основанными на электронных теориях.

В работе¹¹ сульфенилхинонимин был синтезирован в 3 стадии из N-(*трет*-бутоксикарбонил)-*n*-анизидина (региоселективное сульфенилирование, *m*-CPBA и окисление Pb(OAc)₄). Изучена реакция Д-А этого соединения с цикlopентадиеном и транс-пипериленом. Показано, что с цикlopентадиеном реакция протекает по двойным связям C₂-C₃ или C₅-C₆ в зависимости от условий эксперимента с полной эндо-селективностью и высокой π -фациальной диастереоселективностью с образованием нескольких аддуктов. Циклоприсоединение с транс-пипериленом про-

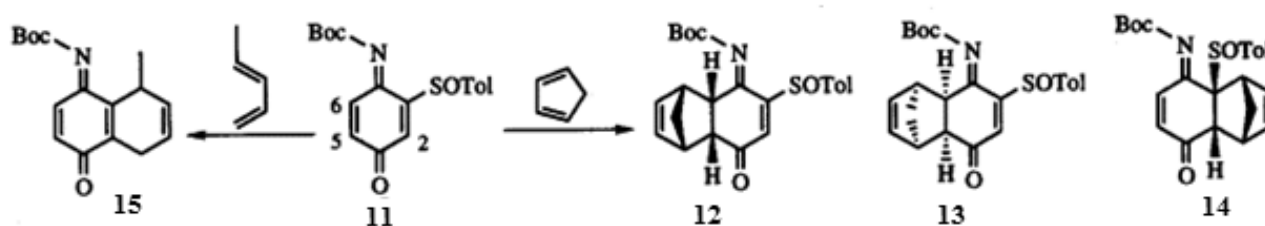


Рис. 4. Механизм реакции диенового синтеза с участием *транс*-пиперилена и сульфинилхинонимина

исходит исключительно по сульфинилзамещенной диенофильной двойной связи C₂–C₃ с образованием аддукта 11 (рис. 4).

Изучена реакционная способность, региоселективность, *эндо-экзо*-селективность и диастереолицевая селективность реакции Д-А 2-циклогексенонов с различными 1,3-диенами, в том числе с пипериленом, катализируемая кислотами Льюиса¹². Результаты исследований представлены в табл. 4

Таблица 4

Эндо-экзо-селективность аддуктов реакции Д-А пиперилена с замещенными 2-циклогексенонами

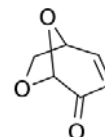
Диенофил	Син-аддукт, %		Анти-аддукт, %		Эндо, %
	эндо	экзо	эндо	экзо	
Карвон	4	1	71	24	75
2,6-диметил-2-циклогексенон	50	15	25	10	75
2,4-диметил-2-циклогексенон	40	9	39	12	79

В работе¹³ исследовано влияние давления и температуры на изомерный состав аддуктов диеновой конденсации *транс*-пиперилена с метилакрилатом. Показано, что *цис*-переходные состояния обладают меньшими значениями объема, энтропии и энергии по сравнению с соответствующими *транс*-состояниями; *орто*-изомеры характеризуются более низкими значениями энтропии и энергии переходных состояний по сравнению с *мета*-изомерами. Различия в объемах и энтропиях переходных состояний использовались для рассмотрения структуры последних; полученные результаты согласуются с циклической структурой переходных состояний. Сделан вывод, что переходное состояние, по-видимому, имеет структуру, более близкую к «плоскопараллельной» модели предреакционного комплекса, чем к структуре аддукта. Сообщается, что определяющее влияние на структурно-стерическое направление реакции оказывают электронные, а не стерические факторы.

Сообщается¹⁴, что антители были получены для бициклического аналога переходного состояния реакции Д-А между пипериленом и арилнитрозодиенофилом Ar–N=O. Одно из антителей (309-

1G7) показало хорошее ускорение реакции между *цис*-пипериленом и 4-нитрозо-N-пропилбензамид с $K_{cat} = 2618$. Более того, то же самое антители показало превосходную региоселективность (>95%), «направляя» реакцию в сторону образования целевого продукта. Исследования энантиоселективности катализируемой реакции показали, что образование этого продукта протекает с 82% *ee*. Более того, добавление свободного гаптена полностью ингибирует всю активность антителя, что демонстрирует протекание реакции в активном центре антителя.

Реакция Д-А левоглюкозенон с пипериленом, катализируемая ZnCl₂, протекает регио- и стереоселективно с образованием *син-цис*-аддукта, тогда как термическая реакция дает эпимерную смесь соединения *син-цис*-аддукта с *син-транс*-аддуктом в соотношении 4:1¹⁵.



левоглюкозенон

Расчеты *ab initio* и DFT были выполнены для изучения происхождения регио- и стереоселективности реакций Д-А диалкилвинилборанов с замещенными диенами¹⁶. Энергии B3LYP/6-31G переходных структур для реакций диметилвинилборана и винил-9-BBN с *транс*-пипериленом и изопреном дали расчетные отношения, которые очень хорошо согласуются с экспериментальными значениями. Неклассические углерод-борные [4+3] вторичные орбитальные взаимодействия, по-видимому, объясняют высокую *эндо*-стереоселективность этих реакций. Однако эти взаимодействия становятся менее важными, когда увеличивается объем алкильных групп, связанных с бором. Как *эндо*-, так и *экзо*-переходные структуры для реакций диметилвинилборана и винил-9-BBN имеют классический [4+2] характер. Показано, что аномальная *мета*-региоселективность реакции Д-А винил-9-BBN с *транс*-пипериленом в основном обусловлена стерическими эффектами.

1-Фенилселено-2-(*n*-толуолсульфонил)-этин является эффективным диенофилом и дипольрофилом¹⁷. Он подвергался легким реакциям Д-А с различными диенами с получением вицинальных сульфон- и селенид-функционализированных 1,4-циклогексадиенов. Неожиданная региохимия, противоположная той, что получается с простыми ацетиленовыми сульфонами, наблюдалась для нескольких несимметричных диенов, содержащих метильные или метоксизаместители в 1-м или 2-м положении. Циклоаддукты Д-А, полученные в результате реакции исходного диенофила с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном и 1,3-циклогексадиеном, легко превращались в соответствующие β -кетосульфоны и кетоны, таким образом превращая диенофил в синтетический эквивалент *n*-толуолсульфонилкетена и кетена соответственно. Катализируемое основаниями отщепление TsOH из циклоаддукта Д-А, полученного с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном, дает соответствующий арилфенилселенид, а аддукт из пиперилена подвергается окислению до его селеноксида с последующей реакцией типа Пуммерера с получением 2-(фенилселено)-3-(*n*-толуолсульфонил)толуола (рис. 5). Реакция бициклического продукта Д-А, полученного из 1,3-циклогексадиена, с MeCu(SePh)Li приводит к замещению фенилселеногруппы метильной группой, тогда как аналогичная обработка моноциклического аддукта, полученного из пиперилена, приводит к удалению PhSeH и ароматизации.

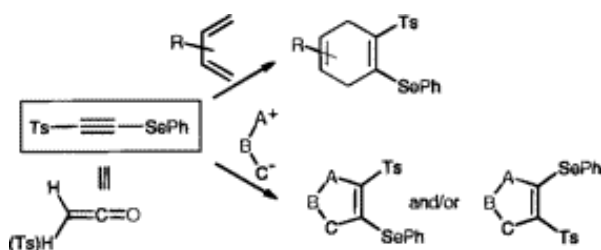


Рис. 5. Реакция диенового синтеза пиперилена с некоторыми диенофилами

В патенте¹⁸ описаны способы получения циклогексенов с использованием кислотных ионных жидкостей Льюиса, включающие стадии подачи в реактор α,β -ненасыщенного карбонилдиенофила, 1,3-диена, и кислотной ионной жидкости

Льюиса; и взаимодействие α,β -ненасыщенного карбонилдиенофила с 1,3-диеном с образованием замещенного циклогексенового продукта. Отмечается, что α,β -ненасыщенный карбонилдиенофил может представлять собой мезитилоксид, 1,3-диен может представлять собой пиперилен и кислотная ионная жидкость Льюиса может представлять собой $\text{AlCl}_3[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$; $\text{AlCl}_3[\text{C}_8\text{mim}]\text{Cl}$ или их смеси.

В другом патенте¹⁹ показан аналогичный способ получения производных циклогексенов на основе пиперилена (рис. 6).

Описаны синтез, характеристика и каталитическая активность комплексов пиридин(диимин)-железа, пиперилена и изопрена²⁰. Эти диеновые комплексы являются подходящими предкатализаторами для селективного кросс-[2+2]-циклоприсоединения бутадиена или (*E*)-пиперилена к этилену и α -олефинам и для 1,4-гидровинилирования изопрена этиленом. В первом случае кинетический анализ показал, что диамагнитный комплекс η^4 -пиперилен находится в состоянии покоя перед определяющей скоростью окислительной циклизации. Эксперименты ^1H ЯМР и EXSY при переменной температуре установили, что диеновый обмен из диамагнитных комплексов $18e^-$ быстро происходит в растворе при температуре окружающей среды по диссоциативному механизму. Твердотельная структура комплекса была определена с помощью рентгеноструктурного анализа монокристалла и подтвердила *s-транс*-координацию монозамещенного 1,3-диена. Обсуждаются возможные взаимосвязи между лиганд-контролируемой координационной геометрией диена, дентичностью металлоцикла и хемоселективностью опосредованных железом реакций циклоприсоединения (рис. 7).

Схема реакции Д-А пиперилена с производными этилена в присутствии комплексов железа, выход и диастереоселективность полученных аддуктов показаны на рис. 8.

Изучена реакция Д-А с участием пиперилена и метилакрилата в условиях отсутствия катализатора и в присутствии катализатора AlCl_3 ²¹. Показано образование кинетически контролируемой смеси четырех изомеров. Отличие катализируемой и некатализируемой реакций Д-А представлены в табл. 5.

Таблица 5

Различие между катализируемой и некатализируемой реакцией Д-А между пипериленом и метилакрилатом

Условия реакции	Катализируемая	Некатализируемая		
Температура, °C	10-20	25	120	120
Пиперилен, моль	1.47	0.2	0.3	0.56
Метилакрилат, моль	1.47	0.16	0.3	0.78
Время, ч (сут)	3	70 (сут)	7 (ч)	6 (ч)
Выход, %	50	39	53	52

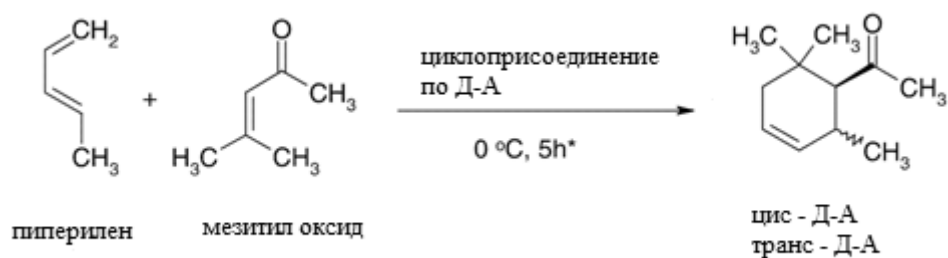


Рис. 6. Механизм и влияние параметров реакции диенового синтеза с участием пиперилена и мезитил оксида на выход аддукта

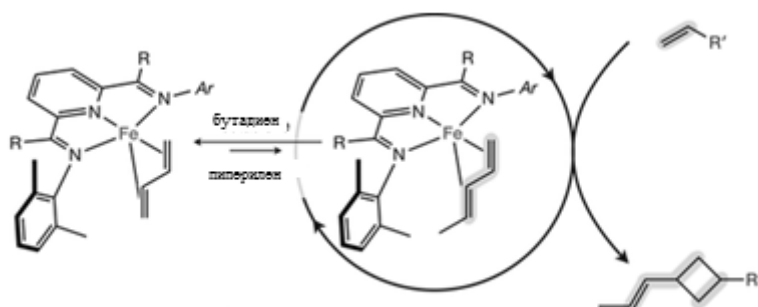


Рис. 7. Механизм и геометрия реакции диенового синтеза

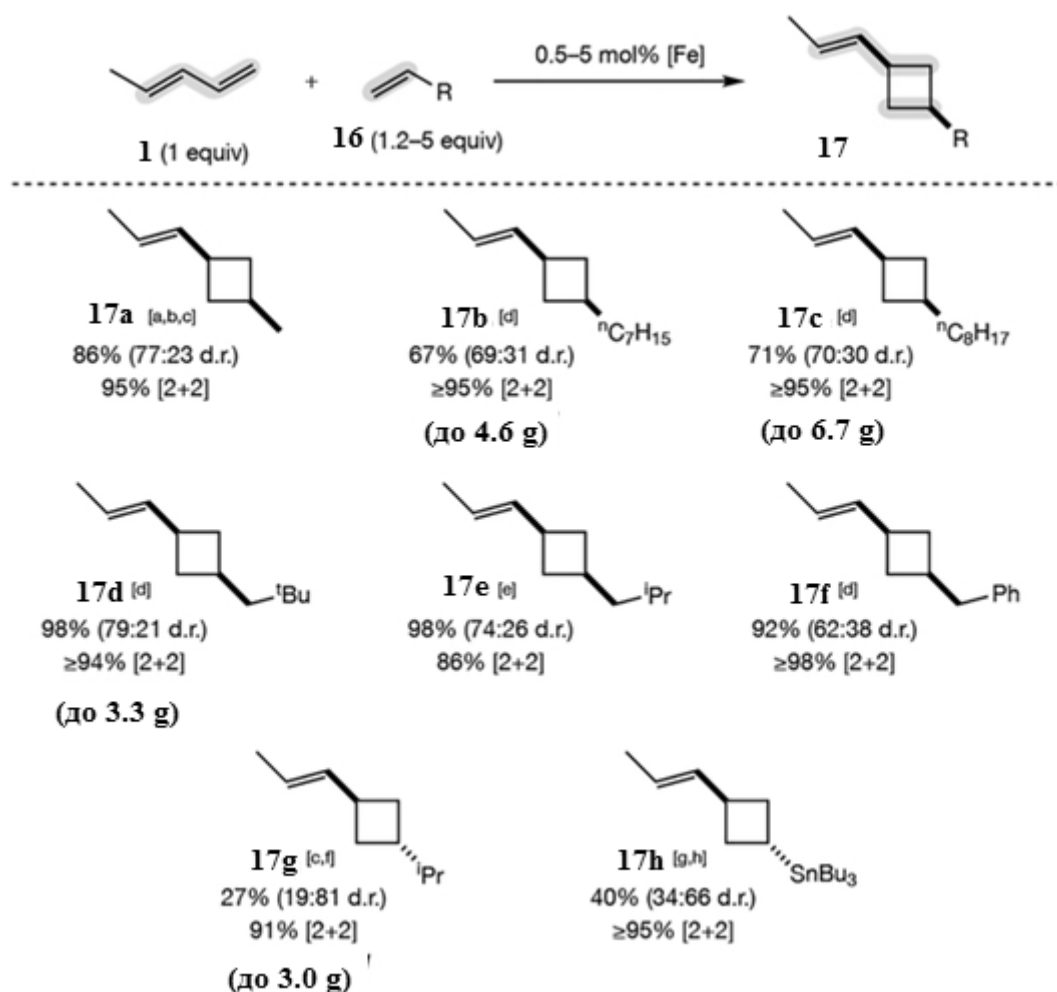
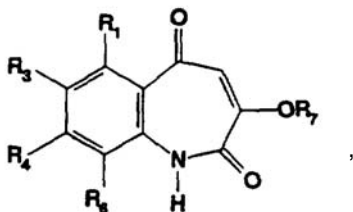


Рис. 8. Механизм и стереоселективность реакции диенового синтеза с участием пиперилена и производных этилена

Кислотно-каталитическая конденсация 1,3-бутадиена и пиперилена с *пара*-хинонами с последующим окислением полученного продукта может быть проведена в одну стадию как одnoreакторный процесс при участии водных растворов гетерополиоксидов Мо-ВП состава $H_aP_zMo_yV_xO_b$. Конденсация 1,4-нафтохинона с 1,3-бутадиеном в растворах ГПК (брутто-состава $H_{15}P_4Mo_{18}V_7O_{89}$ и $H_{17}P_3Mo_{16}V_{10}O_{89}$) в присутствии гидрофильных органических растворителей (ацетон, 1,4-диоксан) дает 70% выход 9,10-антрахинона, содержащего не менее 90% целевого продукта. В тех же условиях реакция нафтохинона с пипериленом в присутствии водного раствора $H_{17}P_3Mo_{16}V_{10}O_{89}$ (ГПК-10) позволяет получить замещенный антрахинон с выходом 84% и чистотой до 99%. При этом время реакции составило 7 ч, температура 80 °С, мольное соотношение ГПК к нафтохинону 2:1. Катализаторы регенерируются кислородом на отдельной стадии и используются повторно.

В патенте ²³ предложен способ получения производных азепина на основе многостадийного синтеза, ключевой стадией которого является реакция Д-А с участием пиперилена. Отмечается, что полученное производное может быть использовано для лечения или предотвращения потери нейронов, связанной с инсультом, ишемией, травмой ЦНС, гипогликемией и хирургическим вмешательством, а также лечения нейродегенеративных заболеваний, включая болезнь Альцгеймера, боковой амиотрофический склероз, болезнь Гентингтона и синдром Дауна и др.



где $R_1 = CH_3$, $R_3 = R_4 = R_6 = H$

Сообщается о систематическом изучении реакций 5-замещенных и 5,6-дизамещенных (*S*)-2-*n*-толилсульфинил-*n*-бензохинонов с цикlopentadiеном или *транс*-пипериленом ²⁴. Наблюдается полная регио- и π -фациальная избирательность. Обсуждается различное поведение

циклических и ациклических диенов в присутствии $ZnBr_2$ (циклопентадиен показал обратную диастереоселективность) и роль $BF_3 \cdot OEt_2$.

В наших работах ^{25–30} были проведены исследования по использованию пиперилена в его смеси с изопреном, выделенной из C_5 фракции жидких продуктов пиролиза. Для этого полученную смесь алифатических 1,3-диенов ряда C_5 использовали в качестве диена в реакции Д-А с диенофилами малеинового ряда (малеиновый ангидрид, моноэфиры малеиновой кислоты). Полученные аддукты были испытаны нами в качестве антимикробных препаратов. Для этого методом серийных разведений были приготовлены растворы синтезированных моноэфиров 3(4)-метилциклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновой кислоты в различных концентрациях и проанализировано их воздействие на жизнедеятельность некоторых микроорганизмов, в частности грам-положительных (золотистый стафилококк), грам-отрицательных (кишечная палочка, синегнойная палочка), а также грибы рода Кандида. Испытания проводились в сравнении с широко используемыми в медицинской практике контрольными препаратами (этанол, риванол, хлорамин, карболовая кислота, фурацилин). Исследования, проведенные на кафедре «Микробиология» Азербайджанского медицинского университета, выявили наличие высокой антимикробной и антифунгальной активности синтезированных соединений, что позволяет рекомендовать для применения их в качестве местных антисептических препаратов.

В этих работах также отмечается наличие хороших пластифицирующих свойств синтезированных соединений и проведенные испытания позволяют рекомендовать их для применения в качестве пластификаторов для ПВХ-композиций.

Таким образом, из приведенного обзора результатов научных исследований в области применения пиперилена в реакции Д-А следует, что пиперилен является одним из наиболее часто используемых диенов в этой реакции, исследования в этой области продолжают развиваться и по сегодняшний день, не теряя своей актуальности. Поиск новых областей применения аддуктов диенового синтеза с участием пиперилена создает широкие перспективы для проведения систематических исследований в этой области.

Литература

1. Behr A., Neubert P. Piperylene – A Versatile Basic Chemical in Catalysis // *ChemCatChem.* – 2014. – V.6. – №2. – Pp.412-428.
2. Craig D. The Diels-Alder Reactions of the Piperylene Isomers with Maleic Anhydride and Fumaric Acid // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1950. – V.72, №4. – Pp.1678-1681.

References

1. Behr A., Neubert P. [Piperylene – A Versatile Basic Chemical in Catalysis]. *ChemCatChem.*, 2014, vol.6, no.2, pp.412-428.
2. Craig D. [The Diels-Alder Reactions of the Piperylene Isomers with Maleic Anhydride and Fumaric Acid]. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, vol.72, no.4, pp.1678-1681.

3. Silva M., Pellegrinet S., Goodman J. Diels-Alder reactions of vinylboranes: A computational study on the boron substituent effects // *Archive for Organic Chemistry*.– 2003.– V.10.– Pp.556-565.
4. Gacs-Bait E., Matchytka D. Diels-Alder Reactions of (+)-Apoverbenone // *Synthetic Communications*.– 1991.– V.21, №21.– Pp.2143-2155.
5. Donatoni M.C., Brocksom T., Pierina M. The Diels-Alder reaction at the beginning of the twenty-first century // *Quimica Nova*.– 2009.– V.33, №10.– Pp.2211-2218.
6. Donatoni M.C., Brocksom T., Pierina M., Oliveira K. The Diels-Alder reactions of carbomethoxy-*p*-benzoquinones with simple dienes // 14-th Brazilian Meeting on Organic Chemistry. – 2013. – P.197.
7. Chow K-H., Krenske E. Origins of stereoselectivity in uncatalyzed and ZnBr₂-catalyzed Diels-Alder reactions of a chiral sulfinylquinone // *Organic and Biomolecular Chemistry*.– 2019.– V.17, №38.– Pp.8756-8767.
8. Tia R., Asempa E., Adei E. Computational Studies of the Reactivity, Regio-Selectivity and Stereo-Selectivity of Pericyclic Diels-Alder Reactions of Substituted Cyclobutenones // *Journal of Theoretical and Computational Science*.– 2014.– V.1, №3.– Pp.114-121.
9. Liu H-J., Browne E.N. Diels-Alder reactions of 4,4-dimethyl-2-cyclohexenones. A direct route to the 4,4-dimethyl-1-decalones // *Canadian Journal of Chemistry*.– 2011.– V.65, №6.– Pp.1262-1278.
10. Siong H-K. Orientational selectivity in the Diels-Alder reaction of substituted vinylacetate with alkyl substituted 1,3-butadiene // *Papers of National University of Singapore*.– 1973.– V.15.– Pp.243-249.
11. Bartolome J., Carreno C., Urbano A. Synthesis and Diels-Alder reactions of N-(*tert*-butoxycarbonyl)-3-*p*-tolylsulfinyl-1-benzoquinone-4-imine // *Tetrahedron Letters*.– 1996.– V.37, №18.– Pp.3187-3190.
12. Fringuelli F., Minuti L., Pizzo F., Taticchi A. Reactivity and selectivity of Lewis-acid-catalyzed Diels-Alder reactions of 2-cyclohexenones // *Acta Chemica Scandinavica*. - 1993. - V.47. - Pp.255-263.
13. Elyanov B.S., Shakhova S.K., Vitt S.V., Gonikberg M.G. Investigation of the transition state in the diene condensation of *trans*-piperylene with methyl acrylate // *Bulletin of the Academy of Science of the USSR. Division of chemical science*.– 1969.– V.18.– Pp.504-509.
14. Resmini M., Meekel A., Pandit U.I. Catalytic antibodies: Regio- and enantioselectivity in a hetero Diels-Alder reaction // *Pure and Applied Chemistry*.– 1996.– V.68, №11.– Pp.2025-2028.
15. Valeev F.A., Gaisina I.N., Miftakhov M.S. On the [4+2]-cycloaddition reaction of levoglucosenone with piperylene // *Russian Chemical Bulletin*.– 1996.– V.45.– Pp.2453-2455.
16. Pellegrinet S.C., Silva M.A., Goodman J. Theoretical evaluation of the origin of the regio- and stereoselectivity in the Diels-Alder reactions of dialkylvinylboranes: studies on the reactions of vinylborane, dimethylvinylborane, and vinyl-9-BBN with *trans*-piperylene and isoprene // *J. Amer. Chem. Soc.*– 2001.– V.123, №36.– Pp.8832-8837.
17. Back T., Bethell R., Parvez M., Taylor J. Cycloaddition Reactions of 1-Phenylseleno-2-(*p*-toluenesulfonyl)-ethyne // *J. Org. Chem.*– 1999.– V.64, №20.– Pp.7426-7432.
3. Silva M., Pellegrinet S., Goodman J. [Diels-Alder reactions of vinylboranes: A computational study on the boron substituent effects]. *Archive for Organic Chemistry*, 2003, vol.10, pp.556-565.
4. Gacs-Bait E., Matchytka D. [Diels-Alder Reactions of (+)-Apoverbenone]. *Synthetic Communications*, 1991, vol.21, no.21, pp.2143-2155.
5. Donatoni M.C., Brocksom T., Pierina M. [The Diels-Alder reaction at the beginning of the twenty-first century]. *Quimica Nova*, 2009, vol.33, no.10, pp.2211-2218.
6. Donatoni M.C., Brocksom T., Pierina M., Oliveira K. [The Diels-Alder reactions of carbomethoxy-*p*-benzoquinones with simple dienes]. *14-th Brazilian Meeting on Organic Chemistry*, 2013, p.197.
7. Chow K-H., Krenske E. [Origins of stereoselectivity in uncatalyzed and ZnBr₂-catalyzed Diels-Alder reactions of a chiral sulfinylquinone]. *Organic and Biomolecular Chemistry*, 2019, vol.17, no.38, pp.8756-8767.
8. Tia R., Asempa E., Adei E. [Computational Studies of the Reactivity, Regio-Selectivity and Stereo-Selectivity of Pericyclic Diels-Alder Reactions of Substituted Cyclobutenones]. *Journal of Theoretical and Computational Science*, 2014, vol.1, no.3, pp.114-121.
9. Liu H-J., Browne E.N. [Diels-Alder reactions of 4,4-dimethyl-2-cyclohexenones. A direct route to the 4,4-dimethyl-1-decalones]. *Canadian Journal of Chemistry*, 2011, vol.65, no.6, pp.1262-1278.
10. Siong H-K. [Orientational selectivity in the Diels-Alder reaction of substituted vinylacetate with alkyl substituted 1,3-butadiene]. *Papers of National University of Singapore*, 1973, vol.15, pp.243-249.
11. Bartolome J., Carreno C., Urbano A. [Synthesis and Diels-Alder reactions of N-(*tert*-butoxycarbonyl)-3-*p*-tolylsulfinyl-1-benzoquinone-4-imine]. *Tetrahedron Letters*, 1996, vol.37, no.18, pp.3187-3190.
12. Fringuelli F., Minuti L., Pizzo F., Taticchi A. [Reactivity and selectivity of Lewis-acid-catalyzed Diels-Alder reactions of 2-cyclohexenones]. *Acta Chemica Scandinavica*, 1993, vol.47, pp.255-263.
13. Elyanov B.S., Shakhova S.K., Vitt S.V., Gonikberg M.G. [Investigation of the transition state in the diene condensation of *trans*-piperylene with methyl acrylate]. *Bulletin of the Academy of Science of the USSR. Division of chemical science*, 1969, vol.18, pp.504-509.
14. Resmini M., Meekel A., Pandit U.I. [Catalytic antibodies: Regio- and enantioselectivity in a hetero Diels-Alder reaction]. *Pure and Applied Chemistry*, 1996, vol.68, no.11, pp.2025-2028.
15. Valeev F.A., Gaisina I.N., Miftakhov M.S. [On the [4+2]-cycloaddition reaction of levoglucosenone with piperylene]. *Russian Chemical Bulletin*, 1996, vol.45, pp.2453-2455.
16. Pellegrinet S.C., Silva M.A., Goodman J. [Theoretical evaluation of the origin of the regio- and stereoselectivity in the Diels-Alder reactions of dialkylvinylboranes: studies on the reactions of vinylborane, dimethylvinylborane, and vinyl-9-BBN with *trans*-piperylene and isoprene]. *J. Amer. Chem. Soc.*, 2001, vol.123, no.36, pp.8832-8837.
17. Back T., Bethell R., Parvez M., Taylor J. [Cycloaddition Reactions of 1-Phenylseleno-2-(*p*-toluenesulfonyl)-ethyne]. *J. Org. Chem.*, 1999, vol.64, no.20, pp.7426-7432.
18. Bourgeois D., Miracle G., Porter Ph., Boros E., Seddon K., Quintus H., Gunaratne N. [Process for conducting

18. Patent №2010080505A3 WO. Process for conducting an organic reaction in ionic liquids / Bourgeois D., Miracle G., Porter Ph., Boros E., Seddon K., Quintus H., Gunaratne N. // Опубли. 05.03.2011.
19. Patent №8067644B2 US. Process for conducting an organic reaction in ionic liquids / Bourgeois D., Miracle G., Porter Ph., Boros E., Seddon K., Quintus H., Gunaratne N. // Опубли. 18.12.2009.
20. Kennedy C.R., Zhong H., Joannou V., Chirik P.J. Pyridine(diimine) Iron Diene Complexes Relevant to Catalytic [2+2]-Cycloaddition Reactions // *Advanced Synthesis and Catalysis*.– 2020.– V.362, №2.– Pp.404-416.
21. Inukai T., Takeshi K. Aluminum chloride catalyzed diene condensation. III. Reaction of *trans*-piperylene with methyl acrylate // *J. Org. Chem.*– 1967.– V.32, №4.– Pp.869-871.
22. Gogin L.L., Zhizhina E.G. One-Pot Production of Substituted Anthraquinones via the Diene Synthesis in the Presence of Mo-V-P Heteropoly Acid Solutions // *Modern Research in Catalysis*.– 2014.– V.3, №2.– Pp.57-61.
23. Patent №1996015112A1 WO. Azepine synthesis via a Diels-Alder reaction / Keana J., Guzikowski A., Nogales D., Xiong S. // Опубли. 12.07.1995.
24. Carreno C., Ruano J.G., Miguel L., Toledo A. Asymmetric Diels-Alder reactions of 5-substituted and 5,6-disubstituted (*S*)-2-(*p*-tolylsulfanyl)-1,4-benzoquinones with cyclopentadiene and *trans*-piperylene // *Tetrahedron Asymmetry*.– 1999.– V.10, №6.– Pp.1119-1128.
25. Gasanov A.G., Mammadbeyli E.H., Ayyubov I.G., Babayeva R.Z. Stereo- and enantioselective synthesis of 2(3)-methylcyclohexenedicarboxylic acid and investigation of their biological activity // *Processes of petrochemistry and oil refining*.– 2007.– №2.– Pp.64-69.
26. Алиева С.Т., Мамедов Э.Г., Аюбов И.Г., Бабаева Р.З. Исследование биологической активности моноэфиров 2(3)-метилциклогексен- и бицикло[2.2.1]-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновых кислот // *Аз. Хим. Журнал*.– 2007.– №3.– С.93-96.
27. Gasanov A.G., Babayeva R.Z., Mammadbayli E.G. Racemic and chiral monoethers of dicarboxylic acids of cyclohexene series – synthesis and application // *Processes of petrochemistry and oil refining*.– 2007.– №4.– Pp.25-32.
28. Гасанов А.Г., Азизов А.Г., Алиева Л.И. и др. Сложноэфирные пластификаторы на основе 2(3)-метилциклогексендикарбоновой кислоты // *ЖПХ*.– 2008.– Т.81, №4.– С.684-686.
29. Гасанов А.Г., Мамедов Э.Г., Бабаева Р.З. Исследование биологической активности моноэфиров циклогексен- и 2(3)-метилциклогексендикарбоновых кислот // *Аз. Хим. Журнал*.– 2008.– №4.– С.127-129.
30. Алиева С.Т., Мамедов Э.Г., Гасанов А.Г., Бабаева Р.З. Исследование биологической активности моноэфиров циклогексендикарбоновой кислоты // *Научные известия. Фундаментальные науки*.– 2007.– №4.– С.76-78.
- an organic reaction in ionic liquids]. Patent WO no.2010080505A3, 2011.
19. Bourgeois D., Miracle G., Porter Ph., Boros E., Seddon K., Quintus H., Gunaratne N. [Process for conducting an organic reaction in ionic liquids]. Patent US no.8067644B2, 2009.
20. Kennedy C.R., Zhong H., Joannou V., Chirik P.J. [Pyridine(diimine) Iron Diene Complexes Relevant to Catalytic [2+2]-Cycloaddition Reactions]. *Advanced Synthesis and Catalysis*, 2020, vol.362, no.2, pp.404-416.
21. Inukai T., Takeshi K. [Aluminum chloride catalyzed diene condensation. III. Reaction of *trans*-piperylene with methyl acrylate]. *J. Org. Chem.*, 1967, vol.32, no.4, pp.869-871.
22. Gogin L.L., Zhizhina E.G. [One-Pot Production of Substituted Anthraquinones via the Diene Synthesis in the Presence of Mo-V-P Heteropoly Acid Solutions]. *Modern Research in Catalysis*, 2014, vol.3, no.2, pp.57-61.
23. Keana J., Guzikowski A., Nogales D., Xiong S. [Azepine synthesis via a Diels-Alder reaction]. Patent WO no.1996015112A1, 1995.
24. Carreno C., Ruano J.G., Miguel L., Toledo A. [Asymmetric Diels-Alder reactions of 5-substituted and 5,6-disubstituted (*S*)-2-(*p*-tolylsulfanyl)-1,4-benzoquinones with cyclopentadiene and *trans*-piperylene]. *Tetrahedron Asymmetry*, 1999, vol.10, no.6, pp.1119-1128.
25. Gasanov A.G., Mammadbeyli E.H., Ayyubov I.G., Babayeva R.Z. [Stereo- and enantioselective synthesis of 2(3)-methylcyclohexenedicarboxylic acid and investigation of their biological activity]. *Processes of petrochemistry and oil refining*, 2007, no.2, pp.64-69.
26. Aliyeva S.T., Memmedov E.H., Ayyubov I.H., Babayeva R.Z. *Issledovanie biologicheskoy aktivnosti monoeirov 2(3)-metilsikloheksen i bitsiklo[2.2.1]-hept-5-en-2,3-dikarbonovykh kislot* [Study of the biological activity of monoesters of 2(3)-methylcyclohexene- and bicyclo[2.2.1]-hept-5-ene-2,3-dicarboxylic acids]. *Azerbaydzhanskiy khimicheskiy zhurnal* [Azerbaijan Chemical Journal], 2007, no.3, pp.93-96.
27. Gasanov A.G., Babayeva R.Z., Mammadbayli E.G. [Racemic and chiral monoethers of dicarboxylic acids of cyclohexene series – synthesis and application]. *Processes of petrochemistry and oil refining*, 2007, no.4, pp.25-32.
28. Gasanov A.G., Azizov A.G., Aliyeva L.I., Mamedov E.G., Babayeva R.Z., Rustamov R.A., Ayubov I.G. [Ester plasticizers derived from 2(3)-methylcyclohexenedicarboxylic acid]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2008, vol.81, no.4, pp.720-722.
29. Gasanov A.G., Mamedov E.G., Babayeva R.Z. *Issledovaniye biologicheskoy aktivnosti monoeirov tsiklogeksen- i 2(3)-metilsiklogeksendikarbonovykh kislot* [Investigation of the biological activity of monoesters of cyclohexene- and 2(3)-methylcyclohexenedicarboxylic acids]. *Azerbaydzhanskiy khimicheskiy zhurnal* [Azerbaijan Chemical Journal], 2008, no.4, pp.127-129.
30. Aliyeva S.T., Mamedov E.G., Gasanov A.G., Babayeva R.Z. *Issledovaniye biologicheskoy aktivnosti monoeirov tsiklogeksendikarbonovoy kisloty* [Investigation of the biological activity of cyclohexenedicarboxylic acid monoesters]. *Nauchnyye izvestiya. Fundamental'nyye nauki* [Nauchnye Izvestiya. Basic sciences], 2007, no.4, С.76-78.