

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 3- И 5-ЗАМЕЩЕННОГО ЦИКЛООКТЕНА

© 2023 г. О. А. Аджиева^a, А. В. Финько^{a, b, *}, А. В. Роевко^a,
Ю. И. Денисова^a, Я. В. Кудрявцев^a

^a ФГБУН «Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН»,
Россия, 199991 Москва, Ленинский просп., 29

^b ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»,
химический факультет, Россия, 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

*e-mail: finko.alexander@gmail.com

Поступила в редакцию 20.07.2022 г.

После доработки 20.10.2022 г.

Принята к публикации 22.10.2022 г.

С высоким выходом синтезированы новые производные циклооктена со сложноэфирной группой в 3- и 5-м положении. Полученный ряд соединений, строение которых подтверждено комплексом физико-химических методов анализа, представляет интерес в качестве мономеров для синтеза гидрофильных и амфифильных гомо- и сополимеров с помощью циклораскрывающей метатезисной полимеризации олефинов. Благодаря ненасыщенной основной цепи такие полимеры могут подвергаться дальнейшей модификации, в том числе по реакции макромолекулярного кросс-метатезиса.

Ключевые слова: 5-циклоокт-1-ен, 3-циклоокт-1-ен, функционализация, мономеры, метатезис олефинов

DOI: 10.31857/S0514749223050105, **EDN:** DRIXNR

ВВЕДЕНИЕ

Реакция метатезиса в настоящее время считается одним из значительных достижений органического синтеза. Немаловажную роль в этом сыграло создание эффективных катализаторов на основе переходных металлов с повышенной устойчивостью к полярным функциональным группам, что позволяет вовлекать в реакцию метатезиса практически любые циклические органические молекулы. Будучи мощным инструментом дизайна органических соединений, метатезис олефинов находит все более широкое применение для разработки лекарств [1–4], переработки различных природных соединений [5–7], получения разнообразных полимерных материалов [8–11], а также в химической биологии [12], при этом ряд процессов уже реализуется в промышленном масштабе.

В последнее время особое внимание уделяется введению функциональных групп (например,

сложных эфиров, нитрилов, галогенов и спиртов) в молекулу олефина [13], что позволяет направленно регулировать свойства конечных соединений, получаемых с помощью метатезиса. Вместе с тем ряд объектов, вовлекаемых в метатезис, ограничен, в первую очередь, спецификой данной реакции.

Одними из самых распространённых объектов метатезиса в химии высокомолекулярных соединений являются циклооктен и его производные. Данный класс мономеров интересен тем, что продукты их полимеризации представляют собой терполимеры бутадиена, этилена и замещённого этилена, в то время как прямая сополимеризация диенов с алкенами до сих пор является непростой задачей [14].

Кислородсодержащие циклооктены – немногочисленный класс соединений, куда входят, главным образом, эпокси-, гидроксид-, ацетокси- и

карбонил-производные циклооктена, получаемые из 1,5-циклооктадиена [15]. Кроме того, в литературе описан синтез 5-хлорацетокси-циклооктена [16], циклооктена с метилметакрилатным заместителем [17] и ряда 5-замещенных циклооктенов с метокси-, изопропокси-, формил-, формилэтиленацетатной и триметилсилилкарбоксилатной группами [18].

Получены также производные с заместителями в аллильном положении: 3-карбокси- и 3-хлоркарбонил-циклооктен-1 [19], 3-метокси-, тетрагидрофурфурилокси-циклооктен и 3-олиго(этиленгликоль)метоксициклооктен [20, 21], 3-гидрокси-, 3-карбонил- и 1,3-диоксоланциклооктены [20]. Вместе с тем, немногие из этих функциональных групп позволяют в дальнейшем направленно модифицировать их с целью синтеза новых практически значимых соединений.

Данная работа направлена на разработку методики синтеза новых замещенных кислородсодержащих циклооктенов, способных к дальнейшим превращениям, с целью получения аминов, амидов, спиртов и изоцианатов, тем самым расширяя возможности синтеза функциональных полимеров на основе циклооктена.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее путем метатезисной полимеризации с раскрытием цикла нами успешно были синтезированы гомополимеры 5-гидрокси/5-ацетоксициклооктена, а также их сополимеры с норборненом по реакции макромолекулярного кросс-метатезиса [22]. Свойства таких полимеров (кристалличность, гидрофильность/гидрофобность) можно регулировать, меняя строение цепи за счет включения того или иного заместителя, расположение которого не препятствует проведению полимеризации. В рамках этой стратегии нами были начаты работы по получению простого эфира из 5-гидроксициклоокт-1-ена и производных этиленгликоля, который можно также ввести в реакцию метатезиса. Синтезируемые таким образом привитые сополимеры ЦО и ЭГ/ПЭГ могут проявлять значительную амфифильность, а гидрирование основной цепи позволит получить привитые сополимеры с основной цепью полиэтилена и боковыми цепями полиэтиленгликоля.

Известно, что 3-замещенный *транс*-циклооктен сложно поддается реакциям нуклеофильного замещения [23], в то время как 3-замещенный *цис*-циклооктен лучше вступает в эти реакции с получением широкого набора продуктов [19–21]. Синтез 5-замещенных *цис*-циклооктенов также описан в литературе, но лишь с короткими заместителями [15–18]. В работах [24, 25] приведена методика получения мономера циклооктена с ПЭГ-заместителем. Сложность данной методики заключается в переносе этиленоксида в реактор в инертной атмосфере, что затрудняет ее применение в препаративной органической химии. Однако, в промышленной химии подобный подход широко применяется [26].

Для синтеза 3- и 5-гидроксициклооктенов [15, 20, 27], тозил- и мезилциклооктенов (**A**) с высокими выходами использовали также классические S_N1 и S_N2 реакции по методике [28].

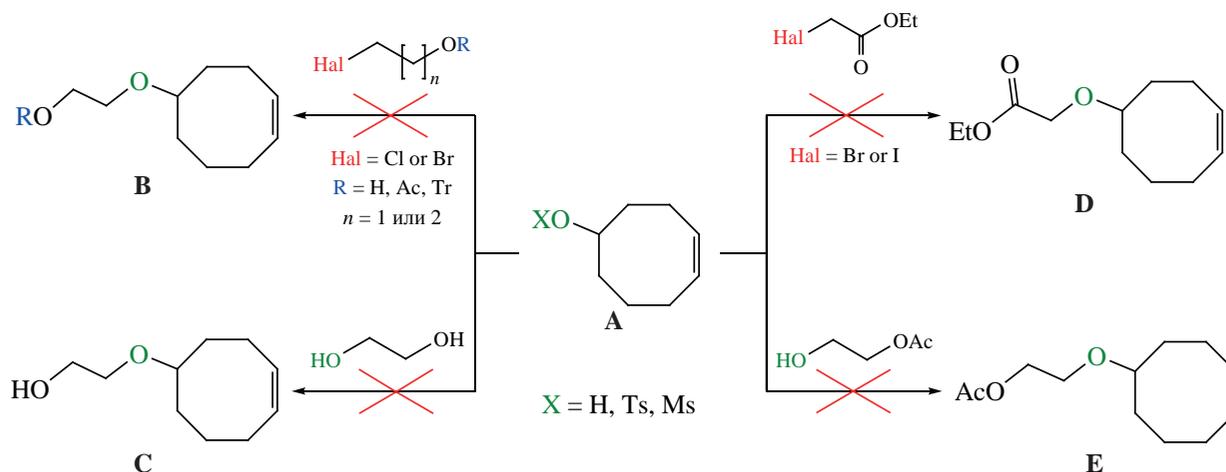
Реакции проводили между гидрокси-/тозил-/мезилциклооктенами (**A**) и этиленгликолем (**C**), в частности с его моно- и дизамещенными аналогами (**B**, **E**), а также с йод- и бромэтилацетатами (**D**) по различным известным методикам с разным соотношением (ЦОР–ЭГ от 1:1 до 1:5), как при комнатной температуре, так и при нагревании (схема 1).

Поскольку перечисленными выше способами нам не удалось присоединить этиленгликоль к циклооктену, было принято решение перейти к сложным эфирам.

В работе [29] описано взаимодействие 5-гидроксициклооктена с янтарным ангидридом, в результате которого заместителем в циклооктене становится остаток янтарной кислоты. При попытке воспроизвести методику оказалось, что указанные в работе количества реагентов в молях на порядок меньше необходимых. Верные загрузки представлены в Экспериментальной части.

Ряд возможных реагентов был расширен нами за счет оксалилхлорида и этилхлороксалата (схема 2). Оказалось, что активированные хлорангидриды достаточно эффективны для проведения нуклеофильного замещения, в результате которого удалось синтезировать новые замещенные циклооктены со сложноэфирными группами.

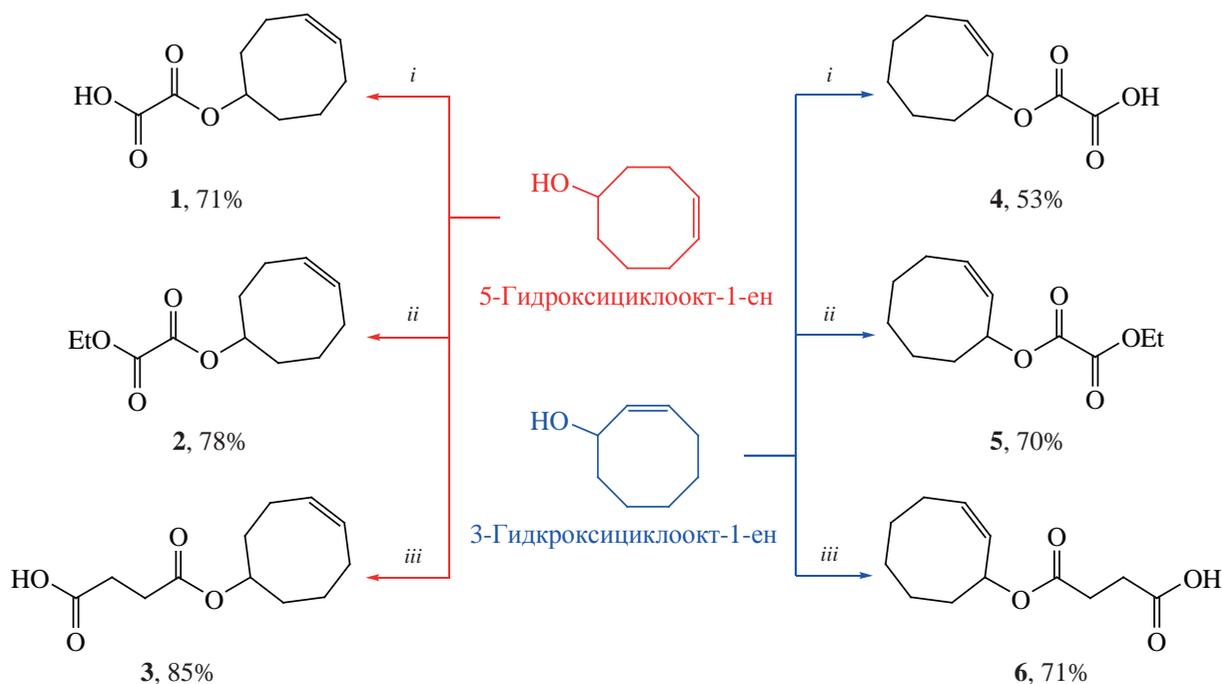
Схема 1



Эти продукты, представляющие собой оксоуксусные кислоты **1**, **4** и этилоксалаты **2**, **5** синтезировали на основе подхода, предложенного в работе [30]. При этом обнаружилось, что добавление оксалилхлорида к раствору гидроксициклоктена приводит к образованию большого количества побочного продукта, предположительно, в результате взаимодействия двух молекул спирта и одной молекулы оксалилхлорида.

Для получения необходимых нам соединений **1**, **4** без побочных продуктов методика проведения реакции [30] была доработана, а условия оптимизированы под наши субстраты. В результате к охлажденному раствору оксалилхлорида прикапывали раствор гидрокси-циклооктена, а в случае этилоксалата, напротив, к раствору спирта постепенно добавляли сам этилхлороксалат. Для смещения равновесия в сторону образования этилоксалата **2**, **5**, реакцию проводили в присутствии

Схема 2



Реагенты и условия: *i*, оксалилхлорид, Et_2O , -10°C ; *ii*, этилхлороксалат, ДХМ, Et_3N , 0°C ; *iii*, янтарный ангидрид, толуол, ДМАП, 110°C .

Et_3N , а раствор исходного спирта охлаждали до 0°C .

Для 5-замещенных циклооктенов выход целевого продукта увеличивался в ряду при использовании оклаллилхлорида, этилхлороксалата и янтарного ангидрида (71, 78 и 85%). В случае 3-замещенных циклооктенов выход составил 53, 70 и 71% соответственно. Структуры всех соединений были подтверждены методами ЯМР, ИК и масс-спектрометрии высокого разрешения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все исходные реагенты были получены из коммерческих источников и использованы без дополнительной очистки. Контроль хода реакций проводили с помощью тонкослойной хроматографии на пластинках Merck Silicagel 60 F₂₅₄ с закрепленным слоем силикагеля с флуоресцентным индикатором. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записывали на приборе Bruker Avance III HD с рабочей частотой 400 МГц. В качестве растворителя использовали CDCl_3 : δ_{H} 7.26, δ_{C} 77.0 м.д. Инфракрасные спектры записывали на приборе Thermo Nicolet iS5 FTIR с 32 сканами и разрешением 4 см^{-1} с применением нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Эксперименты по масс-спектрометрии высокого разрешения с ионизацией электрораспылением (ESI) проводили на приборе Thermo Scientific Orbitrap Elite. Растворы в ацетонитриле вводили через шприцевой насос непосредственно в источник ионов со скоростью $5\text{ мкл}\cdot\text{мин}^{-1}$. Спектры регистрировали в течение 30 с при расходе газа оболочки от 5 до 10 усл. ед. и нулевом расходе вспомогательного и продувочного газа. Температура капилляра составляла 275°C , а напряжение распыления 3.5 и 3.2 кВ для положительного и отрицательного режимов, соответственно. Для управления системой, сбора и обработки данных использовали программный пакет Xcalibur. Точные массовые измерения проводили на анализаторе Orbitrap с разрешающей способностью 120000. Температуры плавления были определены с использованием автоматической системы OptiMelt MPA100 с программируемой температурной развёрткой от 0.1 до $20^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ и пределом измерения 400°C с разрешением 0.1°C .

5-Гидроксициклоокт-1-ен получали из 1,5-ци-

клооктадиена (ЦОД) по методике [15], включающей эпексидирование ЦОД *m*-CPBA и дальнейшее восстановление эпексидной группы LiAlH_4 .

3-Гидроксициклоокт-1-ен получали из *цис*-циклооктена [20, 27].

Смесь *цис*-циклооктена 42.2 мл (0.32 моль), NBS 52 г (0.29 моль) и AIBN 0.042 г (0.00026 моль) растворяли в CCl_4 в атмосфере аргона. Смесь кипятили в течение 2 ч. После раствор охлаждали льдом, фильтровали и упаривали на роторном испарителе. Продукт перегоняли в вакууме (т.кип. $60\text{--}62^\circ\text{C}$ при 1–2 мм рт.ст). Выход 3-бромциклооктена 75%.

К раствору 3-бромциклооктена 32 г (0.169 моль) в смеси 255 мл ацетона и 130 мл воды добавили NaHCO_3 32 г (0.38 моль), затем кипятили в атмосфере аргона 1 ч. Полученный раствор фильтровали, концентрировали на роторном испарителе, затем экстрагировали Et_2O , сушили над MgSO_4 и упаривали на роторном испарителе. Продукт перегоняли в вакууме (т.кип. $67\text{--}68^\circ\text{C}$ при 1–2 мм рт.ст). Выход 3-гидроксициклооктена 15 г (70%).

Синтез оксоуксусных кислот 1, 4 (общая методика). К охлажденному до -10°C раствору оксалилхлорида (3.4 экв, 1.3 ммоль) в 10 мл Et_2O , добавляли раствор соответствующего циклооктенола (1 экв, 4 ммоль) в 5 мл Et_2O . Контроль осуществляли методом ТСХ (R_f 0.3, элюент EtOAc –петролейный эфир, 1:1). Время реакции 4 ч. Реакционную массу *осторожно* выливали в измельченный лед, экстрагировали EtOAc (3×20 мл), объединенные органические фракции сушили над Na_2SO_4 и концентрировали при пониженном давлении. Полученный продукт очищали колоночной хроматографией, элюент EtOAc –петролейный эфир (1:1, R_f 0.3).

Синтез этилоксалатов 2, 5 (общая методика). К охлажденному до 0°C раствору соответствующего циклооктенола (1 экв, 2 ммоль) в 5 мл DCM добавили Et_3N (1.1 экв, 3 ммоль) и этилхлороксалат (1.1 экв, 3 ммоль). Контроль осуществляли методом ТСХ (R_f 0.8, элюент CHCl_3 – MeOH , 50:1). Время реакции 4 ч. Реакционную массу выливали в воду, экстрагировали Et_2O (3×20 мл), объединенные органические фракции сушили над Na_2SO_4

и концентрировали при пониженном давлении. Полученный продукт очищали колоночной хроматографией, элюент EtOAc–петролейный эфир (1:5, R_f 0.4).

Синтез оксобутановых кислот 3, 6 (общая методика). Смесь (1 экв, 8 ммоль) циклооктенола, янтарного ангидрида (1 экв, 8 ммоль) и ДМАП (0.2 экв, 1.6 ммоль) в 7 мл толуола кипятили 16 ч. Контроль осуществляли методом ТСХ (R_f 0.5, элюент EtOAc–петролейный эфир, 1:1). Раствор охлаждали до комнатной температуры и промывали 1М HCl. Органическую фракцию отделяли, сушили над Na_2SO_4 и концентрировали при пониженном давлении. Полученный продукт растворяли в EtOH, выливали в холодную воду, экстрагировали DCM (3×20 мл), объединенные органические фракции сушили над Na_2SO_4 и концентрировали при пониженном давлении. Полученный продукт очищали колоночной хроматографией, элюент EtOAc–петролейный эфир (1:1, R_f 0.5).

2-(Циклоокт-4-ен-1-илокси)-2-оксоуксусная кислота (1). В результате реакции оксалилхлорида 1.13 мл и циклоокт-4-ен-1-ола 0.5 мл получено 559 мг (71%) светло-желтого масла. ИК спектр (алмаз), ν , см^{-1} : 3206 ш (COOH), 1738–1765 с (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.55–1.72 м (2H_{Cyclo}), 1.72–1.87 м (2H_{Cyclo}), 1.96–2.08 м (2H_{Cyclo}), 2.10–2.21 м (3H_{Cyclo}), 2.35–2.45 м (1H_{Cyclo}), 4.99–5.04 м (1H_{Cyclo}), 5.63–5.73 м (2H_{Cyclo}), 7.66 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 22.1, 24.9, 25.6, 33.3, 33.6, 81.1, 129.3, 130.2, 157.6, 158.5. Масс-спектр (HRMS + pESI), m/z : 197.0825 [$M - \text{H}$] $^-$.

Циклоокт-4-ен-1-илэтилоксалат (2). В результате реакции циклоокт-4-ен-1-ола 0.3 мл и этилхлороксалата 0.3 мл в присутствии Et_3N 0.4 мл получено 419 мг (78%) бесцветного масла. ИК спектр (алмаз), ν , см^{-1} : 1739–1764 с (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.36 т (3H , OEt, J 7.1 Гц), 1.55–1.67 м (2H_{Cyclo}), 1.70–1.85 м (2H_{Cyclo}), 1.92–2.02 м (2H_{Cyclo}), 2.09–2.20 м (3H_{Cyclo}), 2.33–2.42 м (1H_{Cyclo}), 4.33 к.д (2H , OEt, J 7.1 Гц), 4.96–5.01 м (1H_{Cyclo}), 5.61–5.73 м (2H_{Cyclo}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.1, 22.2, 24.9, 25.6, 33.4, 33.6, 63.1, 79.5, 129.5, 130.1, 157.6, 158.4. Масс-спектр (HRMS + pESI), m/z : 249.1089 [$M + \text{Na}$] $^+$.

4-(Циклоокт-4-ен-1-илокси)-4-оксобутановая кислота (3). В результате реакции 1 мл циклоокт-4-ен-1-ола, 0.8 г янтарного ангидрида и 0.18 г ДМАП получено 1.54 г (85%) бесцветного масла (при охлаждении – белые кристаллы, т.пл. 47–48°C). ИК спектр (алмаз), ν , см^{-1} : 3016 ш (COOH), 1704–1726 с (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.53–1.64 м (3H_{Cyclo}), 1.68–1.73 м (1H_{Cyclo}), 1.80–1.92 м (2H_{Cyclo}), 2.05–2.18 м (3H_{Cyclo}), 2.28–2.37 м (1H_{Cyclo}), 2.55–2.59 м (2H , CH_2), 2.64–2.68 м (2H , CH_2), 4.82–4.88 м (1H_{Cyclo}), 5.58–5.71 м (2H_{Cyclo}), 8.89 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 22.4, 24.9, 25.7, 29.1, 29.4, 33.6, 33.8, 76.4, 129.7, 129.9, 171.6, 178.3. Масс-спектр (HRMS + pESI), m/z : 225.1135 [$M - \text{H}$] $^-$.

2-(Циклоокт-2-ен-1-илокси)-2-оксоуксусная кислота (4). В результате реакции оксалилхлорида 0.71 мл и циклоокт-2-ен-1-ола 0.3 мл получено 285 мг (53%) светло-желтого масла. ИК спектр (алмаз), ν , см^{-1} : 3207 ш (COOH), 1739 с (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.37–1.46 м (1H_{Cyclo}), 1.52–1.73 м (6H_{Cyclo}), 1.98–2.03 м (1H_{Cyclo}), 2.12–2.28 м (2H_{Cyclo}), 5.54–5.58 м (1H_{Cyclo}), 5.72–5.85 м (2H_{Cyclo}), 9.21 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 23.3, 25.8, 26.5, 28.8, 34.8, 77.1, 128.7, 131.3, 157.5, 159.0. Масс-спектр (HRMS + pESI), m/z : 197.0826 [$M - \text{H}$] $^-$.

Циклоокт-2-ен-1-илэтилоксалат (5). В результате реакции циклоокт-2-ен-1-ола 0.3 мл и этилхлороксалата 0.32 мл в присутствии Et_3N 0.39 мл получено 377 мг (70%) светло-желтого масла. ИК спектр (алмаз), ν , см^{-1} : 1742–1767 с (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.35–1.45 м (4H , OEt + H_{Cyclo}), 1.49–1.73 м (6H_{Cyclo}), 1.96–2.02 м (1H_{Cyclo}), 2.10–2.29 м (2H_{Cyclo}), 4.34 к.д (2H , OEt, J 7.1 Гц), 5.56 д.д (1H_{Cyclo} , J 10.8, 7.0 Гц), 5.69–5.76 м (1H_{Cyclo}), 5.77–5.83 м (1H_{Cyclo}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.1, 23.4, 25.9, 26.5, 28.8, 34.9, 63.1, 75.7, 129.3, 130.9, 157.6, 158.3. Масс-спектр (HRMS + pESI), m/z : 249.1102 [$M + \text{Na}$] $^+$.

4-(Циклоокт-2-ен-1-илокси)-4-оксобутановая кислота (6). В результате реакции (0.3 мл) циклоокт-4-ен-1-ола, (0.25 г) янтарного ангидрида и (0.052 г) ДМАП получено 383 мг (71%) желтого масла. ИК спектр (алмаз), ν , см^{-1} : 3025 ш (COOH), 1714–1733 с (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.34–1.42 м (1H_{Cyclo}), 1.48–1.71 м (6H_{Cyclo}), 1.87–1.92

м ($^1\text{H}_{\text{Cyclo}}$), 2.07–2.14 м ($^1\text{H}_{\text{Cyclo}}$), 2.20–2.29 м ($^1\text{H}_{\text{Cyclo}}$), 2.60–2.63 м (^2H , CH_2), 2.66–2.70 м (^2H , CH_2), 5.46 д.д ($^1\text{H}_{\text{Cyclo}}$, J 10.7, 7.1 Гц), 5.63–5.70 м ($^2\text{H}_{\text{Cyclo}}$), 10.12 уш.с (^1H , OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 23.4, 25.9, 26.5, 28.9, 29.1, 29.3, 35.1, 73.1, 130.0, 130.5, 171.7, 178.3. Масс-спектр (HRMS + pESI), m/z : 225.1143 [$M - \text{H}$] $^-$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нами впервые получен набор целевых циклооктенов со сложноэфирными группами в 3- и 5-м положении. Данные соединения являются исходными мономерами для синтеза кислородсодержащих гомо- и сополимеров, которые могут проявлять гидрофильные и/или амфифильные свойства.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность компании Thermo Fisher Scientific, лично проф. Александру Макарову за возможность поведения измерений на масс-спектрометре Orbitrap Elite и Центрам коллективного пользования Химического факультета МГУ и ИНХС РАН.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке проекта РФФ № 22-23-00640.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Аджиева Ольга Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7717-0014>

Финько Александр Валериевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1334-9485>

Роенко Алексей Валерьевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1499-0976>

Денисова Юлия Игоревна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0778-0930>

Кудрявцев Ярослав Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5462-6792>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Andresen T.L., Skytte D.M., Madsen R. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, 2, 2951–2957. doi 10.1039/B411021H

2. Hughes D.L., Wheeler P., Ene D. *Org. Process Res. Dev.* **2017**, 21, 1938–1962. doi 10.1021/acs.oprd.7b00319
3. Schuster M., Blechert S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 2036–2056. doi 10.1002/anie.199720361
4. Dragutan I., Dragutan V., Demonceau A. *RSC Adv.* **2012**, 2, 719–736. doi 10.1039/C1RA00910A
5. Mol J.C. *Green Chem.* **2002**, 4, 5–13. doi 10.1039/B109896A
6. Chikkali S., Mecking S. *Angew. Chem.* **2012**, 51, 5802–5808. doi 10.1002/anie.201107645
7. Bilel H., Hamdi N., Fischmeister C., Bruneau C. *ChemCatChem.* **2020**, 12, 5000–5021. doi 10.1002/cctc.202000959
8. Bielawski C.W., Grubbs R.H. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 1–29. doi 10.1016/j.progpolymsci.2006.08.006
9. Schrock R.R. *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 2457–2466. doi 10.1021/ar500139s
10. Sinclair F., Alkattan M., Prunet J., Shaver M.P. *Polym. Chem.* **2017**, 8, 3385–3398. doi 10.1039/C7PY00340D
11. Leimgruber S., Trimmel G. *Monatsh. Chem.* **2015**, 146, 1081–1097. doi 10.1007/s00706-015-1501-0
12. Binder J.B., Raines R.T. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2008**, 12, 767–773. doi 10.1016/j.cbpa.2008.09.022
13. Martinez H., Ren N., Matta M.E., Hillmyer M.A. *Polym. Chem.* **2014**, 5, 3507–3532. doi 10.1039/c3py01787g
14. Zhang K., Dou Y., Jiang Y., Zhang Z., Li Sh., Cui D. *Macromolecules.* **2021**, 54, 9445–9451. doi 10.1021/acs.macromol.1c01384
15. Hillmyer M.A., Laredo W.R., Grubbs R.H. *Macromolecules.* **1995**, 28, 6311–6316. doi 10.1021/ma00122a043
16. Han H., Chen F., Yu J., Dang J., Ma Z., Zhang Y., Xie M. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2007**, 45, 3986–3993. doi 10.1002/pola.22152
17. Maughon B.R., Grubbs R.H. *Macromolecules.* **1996**, 29, 5765–5769. doi 10.1021/ma960049i
18. Demonceau A., Stumpf A.W., Saive E., Noels A.F. *Macromolecules.* **1997**, 30, 3127–3136. doi 10.1021/ma961040j
19. Osawa K., Kobayashi S., Tanaka M. *Macromolecules.* **2016**, 49, 8154–8161. doi 10.1021/acs.macromol.6b01829
20. Martinez H., Zhang J., Kobayashi S., Xu Y., Pitet L.M., Matta M.E., Hillmyer M.A. *Appl. Petrochem. Res.* **2015**, 5, 19–25. doi 10.1007/s13203-014-0048-z
21. Kobayashi S., Fukuda K., Kataoka M., Tanaka M. *Macromolecules.* **2016**, 49, 2493–2501. doi 10.1021/acs.macromol.6b00273

22. Denisova Y.I., Roenko A.V., Adzhieva O.A., Gringolts M.L., Shandryuk G.A., Peregudov A.S., Finkelshtein E.Sh., Kudryavtsev Y.V. *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 7063–7077. doi 10.1039/d0py01167c
23. De Geus M.A.R., Groenewold G.J.M., Maurits E., Araman C., Van Kasteren S.I. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 10175–10179. doi 10.1039/D0SC03216F
24. Revanur R., McCloskey B., Breitenkamp K., Freeman B.D., Emrick T. *Macromolecules.* **2007**, *40*, 3624–3630. doi 10.1021/ma0701033
25. Breitenkamp R.B., Ou Z., Breitenkamp K., Muthukumar M., Emrick T. *Macromolecules.* **2007**, *40*, 7617–7624. doi 10.1021/ma070714v
26. Bailey F.E., Koleske J.V. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.* **2000**, *29*, 355–365. doi 10.1002/14356007.a21_579
27. Bond C.W., Cresswell A.J., Davies S.G., Fletcher A.M., Kurosawa W., Lee J.A., Roberts P.M., Russell A.J., Smith A.D., Thomson J.E. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 6735–6748. doi 10.1021/jo9012783
28. Ashby E.C., Coleman D. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4554–4565. doi 10.1021/jo00229a023
29. Breitenkamp K., Simeone J., Jin E., Emrick T. *Macromolecules.* **2002**, *35*, 9249–9252. doi 10.1021/ma021094v
30. Wang J-X., Ge W., Fu M-C., Fu Y. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 1471–1475. doi 10.1021/acs.orglett.1c04359

Functional Derivatization of 3- and 5-Substituted Cyclooctenes

O. A. Adzhieva^a, A. V. Finko^{a, b, *}, A. V. Roenko^a, Yu. I. Denisova^a, and Y. V. Kudryavtsev^a

^a *A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninsky prosp., 29, Moscow, 199991 Russia*

^b *Moscow State University, Faculty of Chemistry, Leninskie gory, 1/3, Moscow, 119991 Russia*
*e-mail: finko.alexander@gmail.com

Received July 20, 2022; revised October 20, 2022; accepted October 22, 2022

New derivatives of cyclooctene with an ester group in the 3- and 5-positions have been synthesized in high yield. The structure of obtained compounds was confirmed by a complex of physicochemical methods. The products are of interest as monomers for the synthesis of hydrophilic and amphiphilic homo- and copolymers using ring-opening metathesis polymerization of olefins. Owing to the unsaturated backbone, such polymers can undergo further modification, including by the reaction of macromolecular cross-metathesis.

Keywords: 5-cyclooct-1-en, 3-cyclooct-1-en, functionalization, monomers, olefin metathesis